

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TEHNOLOOGIA TEADUSKOND  
KEEMIA INSTITUUT

Ove Korjus

**$Y_x\text{BaCe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  MEMBRAANIDE SÜNTEES JA  
KARAKTERISEERIMINE**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendaja: Ph.D Gunnar Nurk

Tartu 2013

## Sisukord

1.Sissejuhatus.....	4
2.Kirjanduse ülevaade.....	6
2.1    Ioonjuhtivus .....	6
2.1.1 Üldpõhimõtted .....	6
2.1.2    Dopeeritud $\text{BaCeO}_{3-\delta}$ struktuur ja juhtivusomadused. ....	6
2.1.3    Perovskiitse-struktuuriga keeramilise ühendi prootonjuhtivus. ....	7
2.2 $\text{Y}_x\text{BaCe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ süntees.....	8
2.3    Analüüsimetodid .....	11
2.3.1 Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD) .....	11
2.3.2    Laser-difraktsioonanalüüs .....	11
2.3.3    Impedantsspektroskoopia .....	12
3. Materjal ja metoodika .....	14
3.1 Kasutatud lähteained .....	14
3.2 Tahkefaasisüntees .....	14
3.3 Ultrahelipihustusmeetod. ....	15
3.5 Analüüsitehnika .....	17
4. Tulemused ja arutelu.....	18
4.1    Tahkefaasisüntees .....	18
4.2    Ultrahelipihustusmetoodika.....	19
4.3 Sünteesitud membraanide elektrokeemiline karakteriseerimine. ....	21

Kokkuvõte.....	23
Tänuavaldused .....	24
Summary .....	25
Kasutatud kirjanduse loetelu.....	26
Lisad.....	29

## 1.Sissejuhatus

Üheks inimkonna ees seisvaks suureks probleemiks on süvenev globaalne energiadefitsiit, s. t. on tekkinud olukord, kus vajadus energia järele üha kasvab, aga fossiilsete energiakandjate varud vähenevad. Energiavajaduse suurenemist põhjustab inimeste arvu kasv ning üha kõrgenev industrialiseerumis- ja elatustase vähemarenenud riikides. Sellest tulenevalt suureneb vajadus uute jätkusuutlike energiatootmismeetodite järele, mis oleksid efektiivsemaks alternatiiviks seni kasutatud meetoditele. Efektiivsemad meetodid võimaldavad vähendada reostust, mis tekib fossiilkütuste põletamise kõrvalproduktidena [1]. Keraamilistel prootonjuhtmembraanidel põhinevad elektrolüüserid, kütuseelemendid ja sünteesgaasi tootmise reaktorid pakuvad mitmeid uudseid kõrge efektiivsusega lahendusi jätkusuutliku energia tsükklisse.

Kütuseelement on keemilise energia elektrienergiaks muundamise seade, mis koosneb anoodist, katoodist ja elektrolüüdist, võimaldades energiat muundada elektrilise efektiivsusega kuni 70%. [1]. Tahkeoksiidne kütuseelement (TOKE) on kütuseelemendi üks liik, mis töötab kõrgel temperatuuril ( $700^{\circ}\text{C} - 1000^{\circ}\text{C}$ ), võimaldab süsinikku sisaldavate kütuste kasutamist ja jääksoojuse kasutamisel süsteemi summaarset efektiivsust kuni 85%. Samas seostatakse kõrget töötemperatuuri materjalide vahelise interakteerumise/reaktiivsusega ning vahel ka halvenemini juhtivate segafaaside tekkimisega, mille tõttu oleks vaja vähendada TOKE töötemperatuuri ilma elektrolüüdi juhtivust oluliselt vähendamata. Üheks võimalikuks lahenduseks sellele probleemile on keraamilise prootonjuhtmembraani kasutamine oksiidjuhtmembraani asemel.  $\text{Ba}(\text{ZrCe})\text{O}_{3-\delta}$  perovskiitse struktuuriga ühendid on kõrge ioonjuhtivusega, mis küünib  $10^{-2}$  kuni  $10^{-1}$  S/cm-ni temperatuuridel  $600-700^{\circ}\text{C}$ . Samasugust juhtivust näitab oksiidioonjuht  $\text{Y}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$   $800-1000^{\circ}\text{C}$  juures [2].

Kuna taastuvenergiaallikad (tuul, päike) on ebaühtlase iseloomuga, siis üheks sellise süsteemi stabiliseerimise võimaluseks on vesiniku tootmine ja hilisem kasutamine kütuseelementides. Puhta vesiniku tootmiseks pakuvad erinevaid tehnoloogilisi võimalusi keraamilistel prootonjuhtmaterjalidel baseeruvad membraanelektrolüüserid ja gaasialdusmembraanid [3].

Viimasel kümnendil on uuritud elektrienergia salvestamise võimalusi keemilise energiana kõrgtemperatuurse sünteesi käigus tekkivates ühendites. Näiteks on leitud, et kõrgtemperatuurne vee ja süsihappegaasi kooselektrolüüs on perspektiivikas energiasalvestamismeetod. Protsessi käigus püütakse atmosfäärist  $\text{CO}_2$ , mis elektrolüüsitakse koos veega sünteesgaasiks ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) millest edasi on Fischer-Tropsch sünteesi abil võimalik toota diislikütust või bensiini. Teised perspektiivikad sünteesi produktid on metaan ning dimetüüleeter (lihtsad, odavad ja vähemürgised) [4]. Samuti saab membraanreaktoris, atmosfäärirõhul  $570^\circ\text{C}$  juures sünteesida näiteks ammoniaaki, juhtides anoodile vesinikku, mis liigub läbi prootonjuhtmembraani katoodile, kus see reageerib lämmastikuga ammoniaagiks [5].

Elektrolüütmembraani efektiivseks kasutamiseks peab olema täidetud kaks olulist tingimust: membraanil peab olema hea ioonjuhtivus ning keemiline stabiilsus. Seniste uurimistööde põhjal võib väita, et prootonjuhtkeraamika korral on need küllaltki vastuolulised omadused ja on keeruline neid mõlemaid tingimusi korraga täita. Eksisteerib üldine tendents, et mida parem ioonjuht konkreetne ühend on, seda halvem on ta keemiline stabiilsus. Näiteks väga hea prootonjuhtivusega  $\text{Y}_x\text{BaCe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  membraan [6] reageerib happeliste oksiidide ( $\text{CO}_2$  ja  $\text{SO}_2$ ) ning ka veeauruga [7-9], mille tõttu ta puhta materjalina ei ole kasutatav kütuseelemendi elektrolüüdina. Teisalt, näiteks on  $\text{Y}_x\text{BaZr}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  membraan on suhteliselt halva summaarse prootonjuhtivusega (halva paakumise ning sellest tuleneva suure terapiiri takistuse tõttu), kuid hea stabiilsusega veeauru ning  $\text{CO}_2$  atmosfääris [10-12].

Saamaks kõrgtemperatuurset prootonjuhtmembraani, millel on hea juhtivus ning kõrge stabiilsus, on üheks võimaluseks sünteesida kahekihilised süsteemid, mis koosneksid sisemisest hea ioonjuhtivusega ning halvema keemilise stabiilsusega kihist ning välimisest kihist, millel oleks hea keemiline stabiilsus. Nii on teoreetiliselt võimalik ühendada ühe hea prootonjuhi juhtivus teise materjali hea stabiilsusega. Kuna sisemine mehaaniliselt toetav elektrolüüdikiht ei puutu otseselt atmosfääriga kokku, siis sellel ei ole vaja omada stabiilsust välise atmosfääri suhtes. Sellest tulenevalt oleks loogiline kasutada sisemiseks toetavaks kihiks võimalikult hea juhtivusega ühendit, milleks sobib  $\text{Y}_x\text{BaCe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ . Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks on valmistada hästi juhtiv sisemine mehaaniliselt toetav  $\text{Y}_x\text{BaCe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  elektrolüütmembraan ja karakteriseerida selle struktuurseid ja ioonjuhtivusomadusi.

## 2. Kirjanduse ülevaade

### 2.1 Ioonjuhtivus

#### 2.1.1 Üldpõhimõtted

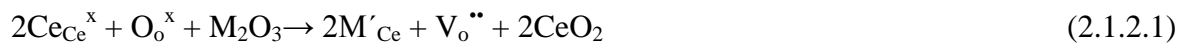
Ioonjuhtivuse tekkimise üks eeldus on võredefektide olemasolu. Kui on tegemist perfektse, defektideta kristalliga, siis selles ei saa ioonid liikuda läbi võre (välise elektrivälja toimetel on see mõningatel juhtudel siiski võimalik) ning ei teki ioonjuhtivust. On pakutud kaks võimalikku mehhanismi ionide liikumiseks. Esiteks vakantsi mehhanism: see tekib, kui ioon hüppab oma normaalsest võrepositsioonist naabruses olevale sama energiaga vakantsele positsioonile (seda mehhanismi võib ka vaadelda ka nii, et vakantsid liiguvad ning ioonid on paigal). Teiseks hüppamismudel: toimub kui interstitsiaalne (võresõlmede vaheline) ioon või aatom hüppab naabruses olevasse võrdse energiaga interstitsiaalsesse positsiooni [13].

Kristallvõre defekte võib liigitada kaheks: loomulikeks defektideks (mis jagunevad omakorda Schottky ja Frenkel'i defektideks) ning väliselt tekitatud defektideks. Väliseid defekte saab tekitada dopeerides ehk asendades konkreetseid võreaatomeid või võreioone mingi muu madalama või kõrgema laenguga iooniga. Näiteks kui lisada NaCl-i võresse  $\text{CaCl}_2$ , siis elektrilise tasakaalu hoidmiseks tekib üks katiooni vakants iga  $\text{Ca}^{2+}$  iooni kohta [13].

#### 2.1.2 Dopeeritud $\text{BaCeO}_{3-\delta}$ struktuur ja juhtivusomadused.

Dopeeritud  $\text{BaCeO}_{3-\delta}$  on hea prootonjuhtivusega materjal, millel on perovskiitne kristallstruktuur. Keraamiliste materjalide prootonjuhtivusi on uuritud ka haruldaste muldmetallide fluoriit-tüüpi struktuuride ning ternaarsete pürokloor-tüüpi struktuuride korral ning on leitud, et sellised struktuurid pole prootonjuhtivuse seisukohalt nii head. Üldiselt on paremad need prootonjuhid, mille kristallstruktuur erineb võimalikult vähe ideaalsest perovskiitsest struktuurist. Näiteks  $\text{BaCeO}_{3-\delta}$  on parem prootonjuht kui  $\text{SrCeO}_{3-\delta}$  [12].

Defekte (oksiidioonvakantse  $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ ), saab tekitada dopeerides ehk asendades B-asendi elementi ( $\text{BaCeO}_{3-\delta}$  korral Ce) madalama valentsiga dopandiga. Selle tulemusena tekib struktuur valemiga  $\text{M}_x\text{BaCe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  (kus M on dopant). Vastav dopeerimisreaktsioon on esitatav järgneva võrrandina:



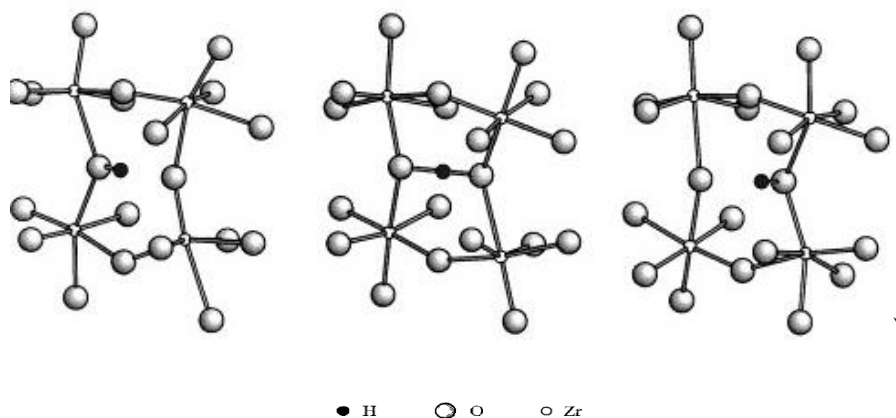
Materjali veega laadumist kirjeldab järgnev võrrand [14]:



Nagu näha, vajab veega laadumine oksiidioonide vakantse ( $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ), mis tekivad  $\text{BaCeO}_{3-\delta}$  õige ainega dopeerimise korral. Kui näiteks dopeerida  $\text{BaCeO}_{3-\delta}$  liiga suure dopandiga nagu on seda La, Nd ja Sm, toimub ka A-koha elemendi (Ba) asendus, mis viib oksiidiooni vakantside vähenemiseni ning seeläbi ka madalama juhtivuseni [15].

### 2.1.3 Perovskiitse-struktuuriga keeramilise ühendi prootonjuhtivus.

Perovskiitsetes prootonjuhtides toimub juhtivus Grotthus'i ehk hüppamismehhanismi järgi. Sellel mehhanismil on kaks olulist osa: molekulide ümberorientatsioon ning prootonülekanne [12].



Joonis 2. Grotthus tüüpi prootonjuhtivuse illustatsioon perovskiitse struktuuri korral [16].

$\text{CaZrO}_3$  kohta tehtud molekulaardünaamilised simulatsioonid näitavad, et prootonjuhtivuse korral toimub kõigepealt kiire prootoni ümberorienteerumine naabruses oleva oksiidiooni lähedale, millele järgneb prootonülekanne. Simulatsioonid näitavad, et põhiliselt toimub prootonite transport kõrvuti olevate  $[\text{ZrO}_6]$  oktaeedrite vahel, kuid mitte oktaeedri siseselt. Täpne difusioonitee sõltub  $[\text{ZrO}_6]$  oktaeedrite võnkumisest, mis viib teatud kõrvuti

olevad oksiidioonid lähestikku ning teised teineteisest kaugemale (näidatud ka joonisel 2) [16]. Molekulaardünaamiliste simulatsioonide kohaselt muutub seoses prootonülekandega distants kahe kõrvuti asetseva oksiidiooni vahel suurel määral, ulatudes keskmisest O(H) – O väärtusest 2,91 Å, kuni 2,4Å-ni, mille juures toimub prootoni ülekanne[17].

## 2.2 $Y_xBaCe_{1-x}O_{3-\delta}$ süntees

Ioonjuhtmembraani omadused, nagu kristallstruktuur, pinnamorfoloogia ning tera- ja terapiirpinna suurus sõltuvad oluliselt membraani ja lähtepulbrite sünteesimeetodist ja -tingimustest. Materjali kristallograafilisest puhtusest ja membraani terasuurusest (terade piirpindade hulk, mida ioonid läbima peavad) sõltub omakorda väga oluliselt materjali juhtivus. Samuti sõltub membraani paakumistemperatuur oluliselt lähtepulbri osakeste suuruse jaotusest s.t. pulbri sünteesimeetodist. Mida kõrgem on lähtepulbri pinnaenergia (mida rohkem väikseid osakesi), seda madalamal temperatuuril pulber homogeenseks membraaniks paakub.

$Y_xBaCe_{1-x}O_{3-\delta}$  membraane ei ole võimalik paagutada kõrgemal temperatuuril kui 1550 °C, sest sellistes tingimustes BaO aurustub [18]. Seetõttu tuleb pulbri sünteesiks kasutada sünteesimeetodeid, mis tagavad peeneteralise lähtepulbri, millest saab tiheda, homogeense  $Y_xBaCe_{1-x}O_{3-\delta}$  membraani paagutada madalamal temperatuuril.

$Y_xBaCe_{1-x}O_{3-\delta}$  membraani valmistamiseks on kasutatud mitmeid erinevaid meetode: sool-geel süntees (võimaldab membraani sünteesida ilma pulbrilise vaheetapita) tahkefaasisüntees, sidrunhappe-, külmkuivatus-ja ultrahelipihustusmeetodid.

Sool-geel meetodiga korral valmistatakse esmalt sool: väga kõrge kontsentratsiooniga lahus või kolloidne suspensioon. Järgnevalt sooli vanandatakse või konsentreeritakse (kokkuaurutamine vms), et moodustuks geel. Järgneb geeli särdamine, mille tulemusena tekib poorne oksiidikiht, mis vajadusel paagutatakse homogeenseks [13]. Sool-geel meetodikaga saadud prootonjuhtmembraanide juhtivuse aktivatsioonienergiad  $Y_xBaCe_{1-x}O_{3-\delta}$  membraani korral, laetuna prootonitega märjas lämmastikus, varieeruvad erinevates töödes 0,68-1,4 eV vahemikus [19-20].



Tahkefaasisünteesil kuumutatakse kahte või enamat mittelenduvat omavahel kontaktis olevat pulbrilist tahket ainet nii, et need reageerivad ja moodustavad uue soovitud aine. Kui tekkinud produkt on mitme faasi segu, kus terakeste piirpinnal on tekkinud uus faas ja terakeste keskel on veel puhtad lähteained, siis reaktsioonisaadused peenestatakse uuesti, pressitakse tabletiks ja paagutatakse. Vajadusel korratakse protsessi. Sellise sünteesi põhiliseks miinuseks on vajaminev kõrge temperatuur (tavaliselt 500 - 2000°C) ja suur ajakulu. Kõrge temperatuur on vajalik selleks, et ületada algainete võreenergiat, et katioonid saaksid lahkuda statsionaarsetelt võrepositsioonidelt ning difundeeruda reaktsioonitsentritesse. Sellised reaktsioonid on üldiselt väga aeglased. Seda sellepärast, et tahkefaasireaktsioonid toimuvad ainult kristallide piirpinnal ning reaktsiooni toimumiseks peavad reagendid difundeerima faasi sisemusest piirpinnale. Temperatuuri tõstmine tõstab küll ionide difusioonikiirust, aga siiski jääb ionide difusioon reaktsiooni limiteerivaks staadiumiks. Selleks, et saavutada piisavat reaktsioonikiirust kasutatakse tahkefaasisünteesis tavaliselt temperatuuri, mis on 2/3 lähteainete sulamistemperatuurist [13].

$Y_xBaCe_{1-x}O_{3-\delta}$  tahkefaasisünteesil toimuvat reaktsiooni kirjeldab järgnev summaarne võrrand:



$Y_xBaCe_{1-x}O_{3-\delta}$  sünteesiks kirjeldatud meetodika väga hästi ei sobi, kuna selliselt saadud  $Y_xBaCe_{1-x}O_{3-\delta}$  pulber on suhteliselt suureteraline ja sellest gaasitiheda membraani saamine on raskendatud.. Tahkefaasi sünteesil on parimatel katsetel saadud juhtivuse aktivatsioonienergiad  $\sim 0,59$  eV (membraan laeti prootonitega lämmastiku keskkonnas veeauru juuresolekul [19]).

Polükristalsetes materjalides on terasuurus tavaliselt  $\sim 1-5$   $\mu m$ . Isegi pulbri pikaajalisel ning suure intensiivsusega jahvatamisel ei saada pulbrit keskmise osakese suurusega alla 0,1  $\mu m$ . Selleks, et suurendada reaktsioonipinda (faasidevahelist piirpinda), tuleb vähendada osakeste keskmist suurust. Selleks on kasutatud erinevaid meetodikaid, nagu külmuivatamine, ultrahelipihustus ning sidrunhappemetoodika [13].

Külmkuivatamisega eeltöödeldakse lähteainet selleks, et saada väiksema osakese suurusega homogeense katioonide jaotusega lähtematerjal ning seeläbi ka materjali paremad paakumisomadused. Dopeeritud  $\text{BaCeO}_3$  valmistamisel kiirkülmutatakse lähtelahus tilkhaaval vedelas lämmastikus (katioonide jaotus jääb lahuses homogeenseks) ning pärast seda aine kuivatatakse madalal rõhul (tekitab vee sublimatsiooni). Edasi toimub nitraatsete soolade lagundamine ja oksiidide segu teke, mis sisaldab nii  $\text{BaCeO}_3$  kui ka tseeriumoksiidi ning baariumoksiidi). Saadud homogeenset segu kuumutatakse ja komposiitoksiid tekib sarnaselt tahkefaasisünteesi meetodikale. Selliselt valmistatud membraani prootonjuhtivuse aktivatsioonienergiaks on mõõdetud 0.6 eV (vesinikuga laetud 5%  $\text{H}_2$ /95% Ar gaasisegus) [23].

Sool-geel meetodiga, kui meil on tegemist väga erinevate lahustuvustega ionide seguga, võib vananedes tekkida geelis mittehomogeensus. Sool-geel meetodile on väga sarnane sidrunhappemeetod. See meetod, modifitseeritud Pechini meetod, töötab polümeriseeritud kompleksist keraamilise pulbri tootmisel. Pulber sünteesitakse orgaanilisest vedelikust, mis sisaldab sünteesitava keraamilise pulbri katiooni soolasid. Sidrunhappe meetodiga püsib homogeensena iga komponendi jaotus, sest katiooni ioonid on täielikult lahustatud polümeeris, nii et saadav pulber on hea homogeensusel. Saadavast pulbrist saab hea lähtematerjali TOKE elektrolüüdi materjaliks või muuks prootonjuhtelektrolüüdi rakenduseks [21]. Ei ole tehtud küll selle meetodiga  $\text{Y}_x\text{BaCe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  membraanide elektrokeemilisi mõõtmisi, kuid on tehtud tavalise  $\text{BaCeO}_{3-\delta}$  ning  $\text{Sr}_{0.1}\text{BaCe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$  peal, millel on vastavalt aktivatsioonienergiad 0,71 ja 0,61 eV [22]

Ultrahelipihustusmeetodi on olnud viimase kümnendi üks põhitehnikaid saamaks membraani sünteesiks sobivat lähtepulbrit [24-25]. Selle meetodi korral lähteained lahustatakse deioniseeritud vees, mida seejärelpihustatakse suure ultrahelisagedusega pihustiga (et saada võimalikult väikesed ja diskreetse osakese suuruse jaotusega tilgad) kuuma kambrisse, kus solvent aurustub ning tekib hea homogeensusel ning väikse osakese suurusega pulber [13]. Põhilisteks selle meetodi eelisteks on: kontrollitav pulbri kuju ja suurus, pulbri ühesugune keskmine osakese suurus ja kõrge puhtus [26]. Kuna otseselt sellise meetodiga  $\text{Y}_x\text{BaCe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  sünteesitud ei ole, aga on valmistatud veel halvemate paakumisomadustega ühendit [26], siis otsustati proovida sellise meetodiga  $\text{Y}_x\text{BaCe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$  sünteesimist.

## 2.3 Analüüsimetodid

### 2.3.1 Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD)

XRD on analüütiline meetod, mida kasutatakse põhiliselt kristallilise materjali kristalliliste omaduste määramiseks ning samuti saab selle meetodiga mõõdetud andmetest arvutada ühikraku parameetreid.

XRD meetod põhineb tõsiasjal, et kristallilistes ainetes on aatomid paigutunud mitmes suunas orienteeritud paralleelsetesse tasapindadesse. Erinevate tasapindade omavaheline kaugus varieerub sõltuvalt kristallstruktuurist. Kristallstruktuuri langemisnurga *teeta* all langeva koherentse röntgenkiirega pommitades toimub röntgenkiirte difraktsioon. Kuid selle maksimumi saame kätte ainult juhul, kui kahelt tasapinnalt peegelduvad paralleelsed kiired omavad käiguvahet, mis on võrdne ühe- või mitmekordse lainepikkusega. Varieerides röntgenkiire langemisnurka, saab leida üles õige nurga *teeta*, mille puhul tuvastatakse röntgenkiirte difraktsioonimaksimum. Selle läbi saab arvutada kahe tasapinna vahelise kauguse *d*. Kui statistiliselt analüüsida tekkivaid difraktsioonilisi tippe mingit preparaati erineva nurga all röntgenkiirtega pommitades, saab hinnata selles sisalduvate kristallide struktuuri, koostist, suurust ja suhtelist kogust, kusjuures mittedestruktiivsel moel [13].

### 2.3.2 Laser-difraktsioonanalüüs

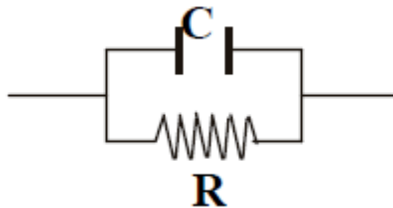
Selle meetodiga saab mõõta suspensiooni osakeste keskmist suurust ning osakeste suurusjaotust.

Laser-difraktsioonanalüüsi põhimõte seisneb kindla suurusega osakese kiirguse hajutamises teatud kindla nurga all. Väiksematelt osakestelt hajub laserkiirgust rohkem ning suurematelt vähem. Suspensiooni osakese suuruse mõõtmine põhineb paralleelsete monokromaatsete valguskiirte juhtimise läbi suspensiooni ning hajunud valguse fokusseerimisel multikomponentsele ringikujulisele detektorile. Detektor mõõdab enda eripunktidele langenud valguse intensiivsust, andes informatsiooni osakese suuruse jaotuse kohta suspensioonis [27].

### 2.3.3 Impedantsspektroskoopia

Elektrokeemilise impedantsspektroskoopia (EIS) abil kirjeldatakse elektrokeemilisi süsteeme. EIS võimaldab eksperimentaalselt mõõta laias vahelduvvoolu sageduste vahemikus ning karakteriseerida nii füüsikalisi ja elektrokeemilisi protsesse. EIS-i kasutatakse erinevate pinnakatete, patareide, kütuseelementide ja korrosiooni uurimisel.

Pinge all oleva elektrolüüdi jaoks on väljatöötatud palju erinevaid mudeleid. Üks lihtsamaid on rööpiühendatud takistuse ning kondensaatori mudel, mille skeemi võib näha alloleval pildil.



Joonis 3: rööbiti olevad kondensaator ja takistus [29].

Selline vooluring reageerib rakendatud pingele alljärgnevalt:

$$V(t) = V_0 e^{i\omega t}, \quad (2.3.3.1)$$

kus  $t$  on aeg,  $V_0$  on potentsiaali amplituud ja  $\omega$  on faasinurk. Takistit läbiv vool on siis:

$$I_R = \frac{V_0 e^{i\omega t}}{R} = \frac{V(t)}{R}, \quad (2.3.3.2)$$

kus  $R$  on takistus. Kondensaatorit läbiv vool avaldub kujul:

$$I_C = \frac{dQ(t)}{dt} = \frac{d(CV(t))}{dt} = C \left( \frac{dV_0 e^{i\omega t}}{dt} \right) = i\omega CV(t), \quad (2.3.3.3)$$

kus  $C$  on mahtuvus,  $Q$  on laeng. Summaarne voolutugevus avaldub kujul:

$$I_{kogru} = I_R + I_C = i\omega CV(t) + \frac{V(t)}{R} \quad (2.3.3.4)$$

Kompleksimpedants on defineeritud, kui suhe pinge ja voolu vahel:

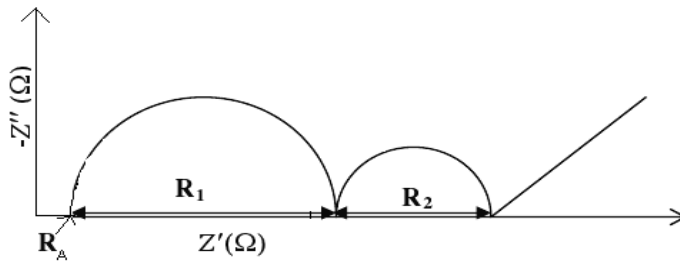
$$Z = \frac{V(t)}{i\omega CV(t) + \frac{V(t)}{R}} = \frac{1}{i\omega C + \frac{1}{R}} \quad (2.3.3.5)$$

Impedantsi saab jagada reaali-,  $Z'$ , ning imaginaariosaks,  $Z''$ :

$$Z = \frac{\frac{1}{R}}{\left(\frac{1}{R}\right)^2 + (\omega C)^2} - i \frac{\omega C}{\left(\frac{1}{R}\right)^2 + (\omega C)^2} = Z' - Z'' \quad (2.3.3.6)$$

Graafikut, mille telgedel on  $Z'$  ja  $Z''$  kutsutakse Nyquisti graafikuks.

Tüüpilisel prootonjuhtmaterjali polükristallilisel proovil on esimene poolkõver Nyquisti graafikul kõrgsagedusel, teine madalalsagedusel ning lineaarne ala kõige madalamal sagedusel (Joonis 4). Esimene poolring näitab sellisel juhul terade sisest takistust, teine näitab terapiiri takistust ning lineaarne ala näitab elektrodiprotsesside oma [30].



Joonis 4: Nyquisti graafik.

Membraanide erijuhtivused leiti Nyquisti graafikult valemi järgi:

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{l}{S} \quad (2.3.3.7)$$

Kus  $S$  on elektrodide pindal,  $l$  on elektrodide vaheline kaugus ning  $R$  on membraani takistus.

Erijuhtivustest eritemperatuuridel koostati Arrheniuse graafikud. Nende graafikute ning Arrheniuse valemi järgi leiti prootonjuhtivuse aktivatsioonienergiad. Arrheniuse valem:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{k_B T}} \quad (1.3.4.8)$$

Kus  $E_a$  on juhtivuse aktivatsiooni energia,  $T$  on absoluutne temperatuur,  $k_B$  on Boltzmanni konstant ning  $\sigma_0$  on konstant [31].

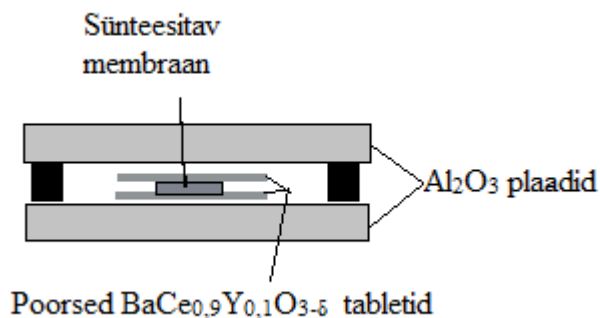
### 3. Materjal ja metoodika

#### 3.1 Kasutatud lähteained

Tahkefaasisünteesi lähteainetena kasutati  $Y_2O_3$ , 99,99% (Alfa Aesar);  $BaCO_3$ , 99,95% (Alfa Aesar);  $CeO_2$ , 99,9% (Alfa Aesar). Ultrahelipihustusmeetodil tehtud sünteesi lähteainetena kasutati  $Ba(NO_3)_2$ , 99,95% (Alfa Aesar);  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 99,99% (Alfa Aesar) ja  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 99,9% (Alfa Aesar). Lahuste tegemiseks kasutati deioniseeritud Milli-Q vett.

#### 3.2 Tahkefaasisüntees

Katioonide moolsuhteks sünteesitavas perovskiidis valiti 1(Ba) : 0.9(Ce) : 0.1(Y). Reaktsioonisegu valmistati ülalmainitud tahkefaasisünteesi lähteainetest, kasutades vastava katioonide stöhhiomeetria jaoks vajalikke lähteainete koguseid. Ained kaaluti analüütilisel kaalul Precisa XB 220A. Lähteainetele lisati isopropanooli ning dispergeeriti rullveskil 24h. Dispergeeritud aine kuivatati 80 °C juures. Särdamine viidi läbi 10 tunni vältel 1000 °C juures  $Al_2O_3$  tiiglis. Särdamise ajal lähteained kuivasid ja orgaanilised lisandid lagunesid ning osaliselt toimus ka soovitud reaktsioon:  $BaCO_3 + 0,9CeO_2 + 0,05Y_2O_3 \rightarrow BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\delta} + CO_2\uparrow$ . Saadud ainete segust pressiti tabletid pressvormiga, mille diameeter oli 11 mm kasutades rõhku 30 kN. Pulbri sidumiseks pressimise ajal lisati üks tilk vett 1,5 grammise tableti kohta. Järgnevalt paagutati tabletid, varieerides ahju temperatuuriprogramme, (kasutatud temperatuuriprogrammid on toodud lisas 3) et saada puhtafaasilist homogeenseks paakunud tablett. Paagutamine toimus membraaniga samast materjalidest poorsete tablettide vahel (vähendamaks BaO kadusid membraani pindkihis paagutamise käigus), mis olid omakorda  $Al_2O_3$  plaatide vahel, et tagada termilist stabiilsust (Joonis 5.). Paagutamiseks kasutati ahju Carbolite, HTF 1700.

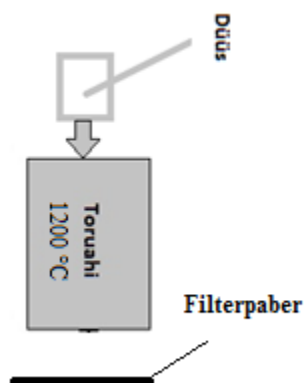


Joonis 5. Paagutussüsteem

### 3.3 Ultrahelipihustusmeetod.

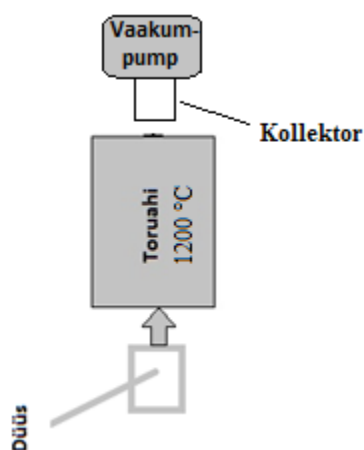
Katioonide moolsuhted lähtesegus valiti samad, mis tahkefaasisünteesi korral. Lahus valmistati ülaltoodud ultrahelipihustusmeetodi lähteainetest vastava stöhiomeetria jaoks vajalikest soolade kogustest. Reaktsioonisegu viidi analüütilisse süstlasse (Hamilton GASTIGHT® Syringes). Süstlast suruti lahus ultrahelipihustisse (Sono-Tek) mootorpumba (Sono-Tek) abil. Ultrahelipihusti koosnes kahest osast – ultrahelipihustusdüüs, ning *lairiba* ultraheligeneraator (25-120 kHz) (Sono-Tek), mis töötas 120 kHz sagedusel.

Pulbri sünteesiks ultrahelipihustussüsteemi ja toruahju abil testiti mitut düüsi-ahju-kollektori konfiguratsiooni. Esimese konfiguratsiooni korral pihustati reaktsioonisegu toruahju ülevalt allapoole. Gaasivool tekitati ultrahelidüüsi läbiva kandegaasi vooga (Joonis 6.). Kandegaasina kasutati suruõhku (düüsile rakendatud rõhk oli 2,25 PSI) ning düüsi jahutusgaasina argooni puhtusega 99.999%. Ultrahelidüüsist pihustati lähtelahus toruahju (Carbolite CF12/65/550), mille temperatuur oli 1200 °C ja toru sisediaameeter 50 mm. Tekkinud oksiidiosakesed pudenesid toru alumise otsa all olevale filterpaberile.



Joonis 6: Esimene vertikaalne konfiguratsioon pulbri sünteesiks pihustuspürolüüsil.

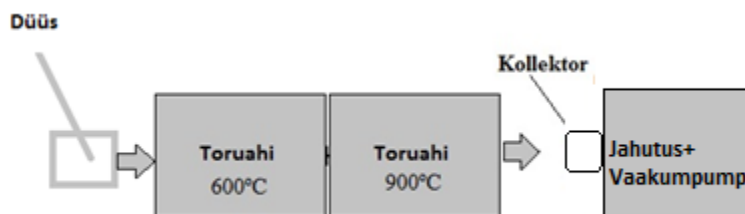
Teine düüsi-ahju-kollektori konfiguratsioon oli samuti vertikaalne. Ahju läbiv gaasivool tekkis düüsi kandegaasi ja kollektori gaasivoo koostoimel. Pihustati düüsiga altpoolt ülespoole. Kui pulber oli läbinud ahju, tõmbas vaakumpump selle kollektorile (Joonis 7.).



Joonis 7. Teine vertikaalne konfiguratsioon pulbri sünteesiks pihustuspürolüüsil.

Kolmas süsteem oli horisontaalne ja sisaldas kahte kuumtsooni. Ahjud asetati horisontaalselt ning kasutati aine kollektorile kogumiseks vaakumpumpa ning aine pihustamiseks eelpool kirjeldatud düüsi (Jooni 8).





Joonis 8: Kolmas horisontaalne konfiguratsioon pulbri sünteesiks pihustuspürolüüsil.

Neljandas konfiguratsioonis kasutati kolmandale süsteemile omast pihusti-ahjude-kollektori asetust, aga asendati eelpool kirjeldatud ultrahelidüüs pulverisaatori (Ultrasonic 241 Particle Generator'i (Sonaer®)) vastu, mille ultrahelisagedus on 2,4 MHz.

Saadud pulbrist valmistati 11 mm läbimõõduga tabletid, rakendades jõudu 40 kN. Paagutusprogramme optimeeriti lähtuvalt jooksvatest tulemustest.

### 3.4 Elektrokeemilised mõõtmised

Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi Carbolite MTF 12/38/400 toruahjus 1,5 cm-se läbimõõduga  $\text{Al}_2\text{O}_3$  torus. Veega laadimine teostati 700 °C juures 80%Ar/20%H<sub>2</sub> gaaside segus, mis oli juhitud läbi vee. Tavaliselt toimub membraani küllastumine prootondefektidega (juhtivus jõuab veega laadides platoole) ligikaudu nelja tunniga. Mõõtmised sooritati 50 °C sammuga temperatuurivahemikus 600 - 800 °C samas keskkonnas, kus toimus veega laadumine. Elektrilised ühendused poorse platinakollektoriga tehti vahetult mõõdetava tableti juures selleks, et lahutada kaablite takistus. Lisades 9, 12, 15 ja 18 on elektrokeemiliste mõõtmiste tulemused.

### 3.5 Analüüsitehnika

Oksiidipulbrite osakese suuruse mõõtmiseks kasutati laserdifraktsioon osakese suuruse analüsaatorit (Microtrac, S3500 Bluewave). Enne mõõtmist valmistati ainete segu, mis sisaldas

0,1% ammoniaaki (pH regulaator), 0,1% polüakrüülhapet (dispersant) ning 0,1% mõõdetavat pulbrit ning 99,7% deioniseeritud vett. Saadud segu disperseeriti 24 tundi rullveskil.

Sünteesitud pulbrite ja membraanide faasipuhituse määramiseks kasutati röntgen-difraktsioonanalüüsi. Difraktogrammid salvestati Bruker-ax D8 aparatuuril, millel oli vask  $K\alpha$  kiirgusallikas (40 kV, 40 mA), Goebel'i peegel, SOLLERI pilud ja LynxEye 1D detector.

Elektrokeemiliseks karakteriseerimiseks kasutati Solartron 1260 sagedusanalüsaatorit ühendatuna Solatron 1287A potentsiostaadiga. Elektrokeemilised mõõtmised teostati 80% Ar/20% H<sub>2</sub> keskkonnas.

## 4. Tulemused ja arutelu

### 4.1 Tahkefaasisüntees

Soovitud  $Y_{0,1}BaCe_{0,9}O_{3-\delta}$  oksiidi on kirjanduse andmetel sünteesitud mitmeid meetode kasutades [20-22, 31]. Tehniliselt lihtsaim kasutatud meetodite seas oli tahkefaasisüntees. Seetõttu alustati sünteesikatsetusi sellest meetodist. Tahkefaasisünteesiks segati sektsioonis 3.2 kirjeldatud viisil kokku lähteained (lähteainet osakese suuruse jaotus toodud Lisas 1) ja paagutati saadud proove erinevatel temperatuuridel. Temperatuurivahemikus 1300 – 1500 °C paagutades õnnestus saada peaaegu puhas faas (esinesid mõned väiksed lisandite piigid – hinnanguliselt vähem kui 3%) iga proovitud paagutus temperatuuriga (1300 – 1500 °C). 1600 °C juures puhast faasi ei saadud, sest alates umbes 1550 °C ei ole  $Y_{0,1}BaCe_{0,9}O_{3-\delta}$  enam stabiilne ning BaO lahkuv võrest moodustades näiteks süsihappegaasiga baariumkarbonaate [18]. Kuigi tahke faasi sünteesil õnnestus saada küllalt hea faasilise puhtusega materjal, ei suudetud temperatuuridel alla 1600 °C leida sellist paagutusprogrammi, millega membraan oleks paakunud homogeenseks. Eespool mainitud põhjustel (Ba mobiilsus) 1600 °C juures paagutamine võimalik ei ole. Lisast 2 võib näha SEM-i pilti membraanist, mida oli paagutatud programmiga 1 (1,5 °C/min tõsteti temperatuuri 1600 °C, kus peale 5h hoidmist langetati temperatuuri toatemperatuurini 1,5 °C/min) (vaata ka lisa nr.3 paagutusprogrammide kohta). SEM-i pildilt on näha ebahomogeensust ja pinna ebahomogeensust, kuid faas on suhteliselt homogeenne, võrreldes madalamal

temperatuuril paagutatud membraanidega. Lisas 6 on esitatud röntgendifraktogramm programmiga 1 valmistatud elemendist. Difraktogrammil on näha  $Y_{0,3}Ce_{0,7}O_{1,85}$ -e piike, mis annab selgelt märku sellest, et baariumi kontsentratsioon on võres vähenenud. Lisas 5 on toodud SEM pildid membraani kohta, mida paagutati paagutusprogramm 2-ga (tõsteti temperatuuri 1,5 °C/min 1400 °C-ni, ja peale 5 h hoidmist 1400 °C juures langetati temperatuur 1,5 °C/min toatemperatuurini). Nendelt piltidelt näeb märkimisväärset poorsust, mis võib olla tingitud mõningasest ruumalaefektist lähteainete lagunemisel ja vähesest paakumisastmest, mille põhjuseks võib olla lähtepulbri ebahomogeensus ning liiga suur osakeste keskmine suurus (0,086 µm). Tahkefaasisünteesi lähteainete osakeste suuruse jaotus on toodud lisas 1.

#### 4.2 Ultrahelipihustusmetoodika

Kuna tahkefaasisünteesil, lähtudes saadaval olnud lähteainetest ei õnnestunud faasipuhast ja gaasitihedat  $Y_{0,1}BaCe_{0,9}O_{3-\delta}$  membraani sünteesida, otsiti alternatiivseid meetode. Üheks võimaluseks täita suhteliselt madaltemperatuurse paagutamise nõuet (peab paagutama temperatuuridel allpool 1500 °C, et Ba võrest ei lahkuks) on paagutamine lähtudes  $Y_{0,1}BaCe_{0,9}O_{3-\delta}$  nanopulbrist. Selleks oli tarvis sünteesida oksiidne  $Y_{0,1}BaCe_{0,9}O_{3-\delta}$  nanopulber. Pulbrite sünteesiks installeeriti vertikaalsel toruahjul baseeruv reaktorsüsteem (kirjeldatud punktis 3.3, Joonis 6). Katsetest selgus, et sellise süsteemiga sünteesides on sünteesitava aine saagised väga madalad. Märkimisväärne kogus ainet adsorbeerus vertikaalse toruahju jahedamatele osadele. Ilmselt leidsid süsteemis aset kontrollimatud gaasi liikumised torus ja gaas ei voolanud süsteemis laminaarselt ülevalt alla kiirusega, mis kandegaasi kiirust varieerides ette anti. Tulenevalt eelpoolmainitud asjaoludest otsustati sellise süsteemi konfiguratsiooniga uuringuid mitte jätkata. Teise testitud süsteemi korral kasutati aine ahjust läbi juhtimiseks ultrahelidüüsi kandegaasi mis voolas altpoolt ülespoole. Selleks muudeti düüsi asukohta ja asetati düüs toruahju alumise otsa juurde ning pihustati alt ülesse. Niimoodi loodeti vältida gaasi kontrollimatut liikumist ja segunemist ahjus, kuna toruahju pinna lähedal soojenev gaas, liikudes alt üles, liiguks sellisel juhul samas suunas nagu summaarne gaasivoog. See konfiguratsioon oli võrreldes eelmisega parem, sest pulber jõudis läbi ahju kollektorisse. Õige faasilise koostisega perovskiitset oksiidid siiski ei tekkinud. Tulemuseks oli erinevate komponentide oksiidid ja

soovimatud komposiitoksiidid. Selle põhjuseks oli tõenäoliselt lähteainete segu osade komponentide kontrollimatu lagunemine oksiidideks liiga varases protsessi faasis. Leiti, et vajalik on soolade rahulik ja täielik kuivatamine enne soola lagundamistsooni juhtimist. Selleks tuleb suurendada lähtematerjali lennuaega mõõduka temperatuuriga tsoonis, mida saab teha voolukiirust vähendades või ahju pikkust suurendades ja mitme kuumtsooniga süsteemi kasutades.

Soovitud tingimuste saavutamiseks muudeti ahju asend vertikaalsest horisontaalseks ja lisati järjestikku teine kuumtsoon e. teine toruahi sarnaselt kirjanduses toodule [26]. Eksperimentaalselt leidis kinnitust kirjanduses toodud informatsioon, et esimese kuumtsooni (soolade kuivatamise tsoon) temperatuur ei tohi ületada 600 °C (Ba soolade korral). Teise kuumtsooni temperatuuriks optimeeriti 900 °C. Sellise meetodiga õnnestus saada faasipuhas aine, kui peale sünteesi pulbrit kuumutati 900°C juures 3 tundi. Kahjuks sellest pulbrist pressitud tablettide paakumiseks gaasitihedaks membraaniks polnud 1500°C piisav temperatuur, kuna ilmselt olid saadud pulbri osakesed liiga suured (Lisa 6).

Sellest tulenevalt otsustati parema paakumise saamiseks sünteesida väiksema osakese suurusega pulbrit. On teada, et aine osakese suurust ning seeläbi ka paakumisomadusi mõjutavad oluliselt lähteainete kontsentratsioon ning ultrahelisagedus, millega düüsis olev piesoelektriline kristall võngub. Sellest tulenevalt otsustati vahetada kasutatud ultrahelidüüs Ultrasonic 241 Particle Generator'i (Sonaer®) vastu, mille maksimaalne piesoelektrilise-kristalli võnkesagedus on 2,4 MHz. Valmistati erineva kontsentratsiooniga lahused (0,1M; 0,05M; 0,01M; 0,0025M), et leida maksimaalset alglahuse kontsentratsiooni, millest saadud pulbrist valmistatud membraan paakuks homogeenseks ja gaasitihedaks. Lisas 6 on toodud graafikud erinevate kontsentratsioonidega lahustest sünteesitud pulbrite osakese suuruse jaotuste kohta. 0,0025M lahusest valmistatud pulbri osakese suurust polnud mõtet mõõta, kuna juba 0,01M lahusest valmistatud pulbri osakeste suurusjaotus oli 10 nm kohalt ära lõigatud, sest käesolevas töös kasutatud osakese suuruse analüsaatoriga pole võimalik määrata alla 10 nm suurusega osakesi. Nagu on lisas 5 toodud joonistelt näha, asuvad osakese suuruse maksimumid 0,1M; 0,05M; 0,01M lahuse jaoks vastavalt 0,61; 0,051; 0,0128 mikromeetri juures.

0,0025M konsentratsiooniga lahusest valmistatud pulbriga optimeeriti termilise töötamise temperatuuriprogramm, sest sellel pulbril oli väikseim osakeste suurus ja tõenäoliselt ka madalaim paagutamistemperatuur. Paagutusprogramm 3 korral tõsteti temperatuur 400 °C-ni 3°C/min (selleks, et solvent välja aurustuks), millele järgnes temperatuuri tõstmine 1500 °C-ni 7 °C/min, kus hoiti temperatuuri 3h, millele järgnes aeglane (2 °C/min) temperatuuri langetamine toatemperatuurini. Neljanda paagutusprogrammi korral (tõsteti 3°C/min 400 °C-ni, millele järgnes temperatuuri tõstmine 10 °C/min 1500 °C-ni, kus hoiti temperatuuri 3h, millele järgnes temperatuuri langetamine 2 °C/min toatemperatuurini) vaadati temperatuuri tõstmise kiiruse mõju paakumisele. Paagutusprogramm 5-ga (400 °C-ni tõsteti temperatuuri 3°C/min, millele järgnes temperatuuri 1500 °C-ni tõstmine 7 °C/min, kus hoiti temperatuuri 30h, millele järgnes temperatuuri langetamine 2 °C/min toatemperatuurini) uuriti paagutusaja mõju paakumisele. Paagutusprogramm 6-ga (400 °C-ni tõsteti temperatuuri 3°C/min millele järgnes temperatuuri tõstmine 7 °C/min 1400 °C-ni, kus hoiti temperatuuri 3h, millele järgnes 2 °C/min temperatuuri langetamine toatemperatuurini) vaadati kuidas mõjutab aktivatsioonienergiat kui vältida Ba mobiilsust (samal ajal madal temperatuur kaasa mittehomogeensema membraani, väiksemad terakesed ja rohkem defekte). See programm annab informatsiooni selle kohta, kas Ba võrest lahkumise allasurumine on aktivatsioonienergiale suurema mõjuga kui kõrgemalt temperatuuril saadav parem paakumine (homogeensem membraan ja suuremad terad).

#### **4.3 Sünteesitud membraanide elektrokeemiline karakteriseerimine.**

Selleks, et saavutada membraanide prootonjuhtivus laeti membraanid vesinikuga nagu kirjeldatud sektsioonis 3.4. Kasutades impedantsspektroskoopiat määrati uuritavate membraanide juhtivuskarakteristikute temperatuurisõltuvused. Toetudes kirjanduses leiduvale sarnaste süsteemide elektrokeemilisele analüüsile määrati membraani takistus Nyquisti sõltuvuse viimase poolkaare kõrgsagedusliku otsa järgi, kus peaks algama elektrodiprotsess ja lõppema membraani iseloomustav ( $R_{\text{tahkis}} + R_{\text{tera piirpind}}$ ) takistus [30]. Määratud takistuste temperatuurisõltuvustest konstrueeriti Arrheniuse sõltuvused mille tõusust määrati aktivatsioonienergia väärtused iga sünteesitud membraani jaoks. Kõigi elektrokeemiliselt uuritud membraanide jaoks arvutati eritakistused ja erijuhtivused (lisa 21). Tahkefaasisünteesil saadud poorseid membrane elektrokeemiliselt ei karakteriseeritud.

Parim aktivatsioonienergia saadi paagutusprogrammiga 5 paagutatud membraani korral. Lisa 15 toodud SEM-i pildilt on näha suuri terakesi (2-4  $\mu\text{m}$ -se läbimõõduga), mis näitab aine head paakumust ja suurt homogeensust, millest tuleneb väiksem summaarne terapiiri hulk ja takistus ja ka madal aktivatsioonienergia (0,29 eV). Samuti väga hea aktivatsioonienergiaga saadi kasutades paagutusprogrammi 4 (0,3 eV). Teoreetiliselt peaks olema nii, et mida suuremad terad ja vähem terade piirpindu, mida membraanis liikuva ioonid läbima peavad, seda parem juhtivus ja madalam aktivatsioonienergia. Samas, kui vaadata lisa 12 toodud SEM-i pilte, siis sealt ei paista suured terad, vaid pigem just väikesed terad või isegi suhteliselt amorfne, samas ühtlane struktuur. Antud juhul võib korralikult välja kujunemata terade piirpindade puudumine olla hea prootonjuhtivuse põhjuseks. Paagutusprogrammiga 6 paagutatud membraanil oli mõnevõrra kehvem aktivatsioonienergia (0,43 eV). Kui vaadata lisa 18 esitatud SEM-i pilte, siis programmiga 6 paagutatud membraan paistab isegi monoliitsem kui paagutusprogramm 4-jaga valmistatud membraan. Samas see võib olla petlik pilt. On võimalik, et programmiga 6 paagutatud membraani korral ei ole 1400 °C juures veel korralikku faasi paakumist ja korrapärastumist toimuda jõudnud ja pinnal nähtavad tükikesed on nn. terakeste alged. Kahjuks mainitud objekti kohta difraktogramm puudub. Samas, siiski suhteliselt hea juhtivus kinnitab meid huvitava faasi domineerimist süsteemis. Paagutusprogramm nr. 3-ga valmistatud membraani jaoks on pildid esitatud lisa 9. Pildi põhjal otustades ei ole tegemist teraliseks struktuuriks paakunud membraaniga, mida kinnitab ka pisut kõrgem aktivatsioonienergia. (0,43 eV).

Kirjanduse andmetel  $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  prootonjuhtivuste aktivatsioonienergiad täpselt samas keskkonnas nagu käesolevas töös tehti määratud ei ole. Märjas lämmastikus on aktivatsioonienergiaks määratud 0.59 eV. Käesolevas töös saadud peaaegu poole väiksemad aktivatsioonienergiad (0.29 eV) on seletatavad mõõtmis- / laadimiskeskkonna mõjuga. Kirjanduse andmetel on leitud, et  $\text{BaCe}_{0,7}\text{Yb}_{0,1}\text{In}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  membraani aktivatsioonienergiaks märjas vesinikus on 0,25 eV ning märjas lämmastikus 0,4 eV. Sarnane nähtus leiab ilmselt aset ka käesolevas töös uuritud materjali korral. [32].

## Kokkuvõte

Käesoleva töö eesmärgiks oli sünteesida  $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  prootonjuhtmembraanid ja uurida nende struktuursete ja ioonjuhtivusomaduste sõltuvust. Selleks oli vaja leida  $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  sünteesi võimalused. Uuriti oksiidide sünteesi võimalusi tahkefaasisünteesiga ja ultrahelipihustuspürolüüsi meetodil, mistarvis ehitati sünteesisüsteem ja optimeeriti sünteesitingimused. Sünteesitud oksiidne nanopulber karakteriseeriti ja kasutati membraanide sünteesiks. Saadud membraanide pinnamorfoloogia karakteriseerimiseks kasutati skaneerivat elektronmikroskoopi (SEM), kristallfaaside määramiseks röntgendifraktsioonanalüüsi (XRD), elektrokeemiliseks karakteriseerimiseks kasutati elektrokeemilist impedantsspektroskoopiat (EIS) ning osakese suuruse määramiseks laser-difraktsioonanalüüsi.

Töö tulemused näitasid, et oksiidse lähtepulbri osakeste suurus määrab membraani paakumisomadused ning seeläbi omab väga suurt mõju ioonjuhtivusele. Kuna nanopulbist paagutades saadi ilusate suurte teradega tihe membraan ning tahkefaasisünteesiga poorne struktuur, siis osutus paremaks membraani sünteesimeetodiks ultrahelipihustusmeetod. Ultrahelipihustusmeetodiga saab varieerida sünteesitava oksiidipulbri osakese suurust, muutes lähteaine kontsentratsiooni substraadi lahuses (mida madalam kontsentratsioon, seda väiksem osake). Tulemustest järelalus ka pinnamorfoloogia ning juhtivuse vaheline seos. Mida suuremad on terad ja vähem on teradevahelisi piirpindu, seda parem on membraani ioonjuhtivus. Membraani röntgendifraktsioonanalüüsi põhjal järelalus, et ultrahelipihustuspürolüüsi meetodiga saadud oksiidsest pulbriist saab paagutades puhtafaasilise  $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  membraani.. Elektrokeemiliste mõõtmiste põhjal võib öelda, et käesoleva töö tulemusena saadi väga heade juhtivusomadustega  $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  elektrolüütmembraan.

## **Tänuavaldused**

Tänan Ökoloogia ja Maateaduste Instituudi Geoloogia osakonda nende aparatuuril tehtud mõõtmiste eest. Erilise tänu saavad Lauri Joosu, prof. Kalle Kirsimäe ja Jaan Aruväli. Tänan ka oma juhendajat, Gunnar Nurka väsimatu. Tänan ka Mihkel Vestlit. Viimasena sooviks tänada Joosep Poomi ning Liis Siinorit rasketel hetkedel toiduga varustamise eest.



## Summary

The aim of this research was to synthesize  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  proton conducting membranes and to find a relationship between its structure and ionic conductivity. The oxide powder was synthesized using solid state reaction and ultrasonic spray pyrolysis method. The synthesis reactor was elaborated and optimized for the ultrasonic spray pyrolysis method. Proton conducting membranes were fabricated using the synthesized nanopowder. The surface morphology of the membranes was characterized with scanning electron microscopy (SEM) method. X-ray diffraction method was used to analyze the crystal phases in the membranes. Electrochemical impedance spectroscopy method was used for the electrochemical characterization. The particle size distribution for the synthesized powder was obtained by means of laser diffraction method.

The results indicated that the structure of the membranes evolved during sintering process was determined by the particle size of the powder material, thus having a great influence on the ionic conductivity of the membranes. Ultrasonic spray pyrolysis method is a convenient method for the production of oxide powder with controlled particle size.. The membranes prepared with ultrasonic spray pyrolysis method had dense structure with large grains while the membranes prepared using solid state reaction were porous. X-ray diffraction analysis showed pure phase of  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  in membranes prepared with ultrasonic spray method. The results of electrochemical characterization indicated an excellent conductivity for the  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  proton conducting membranes obtained.

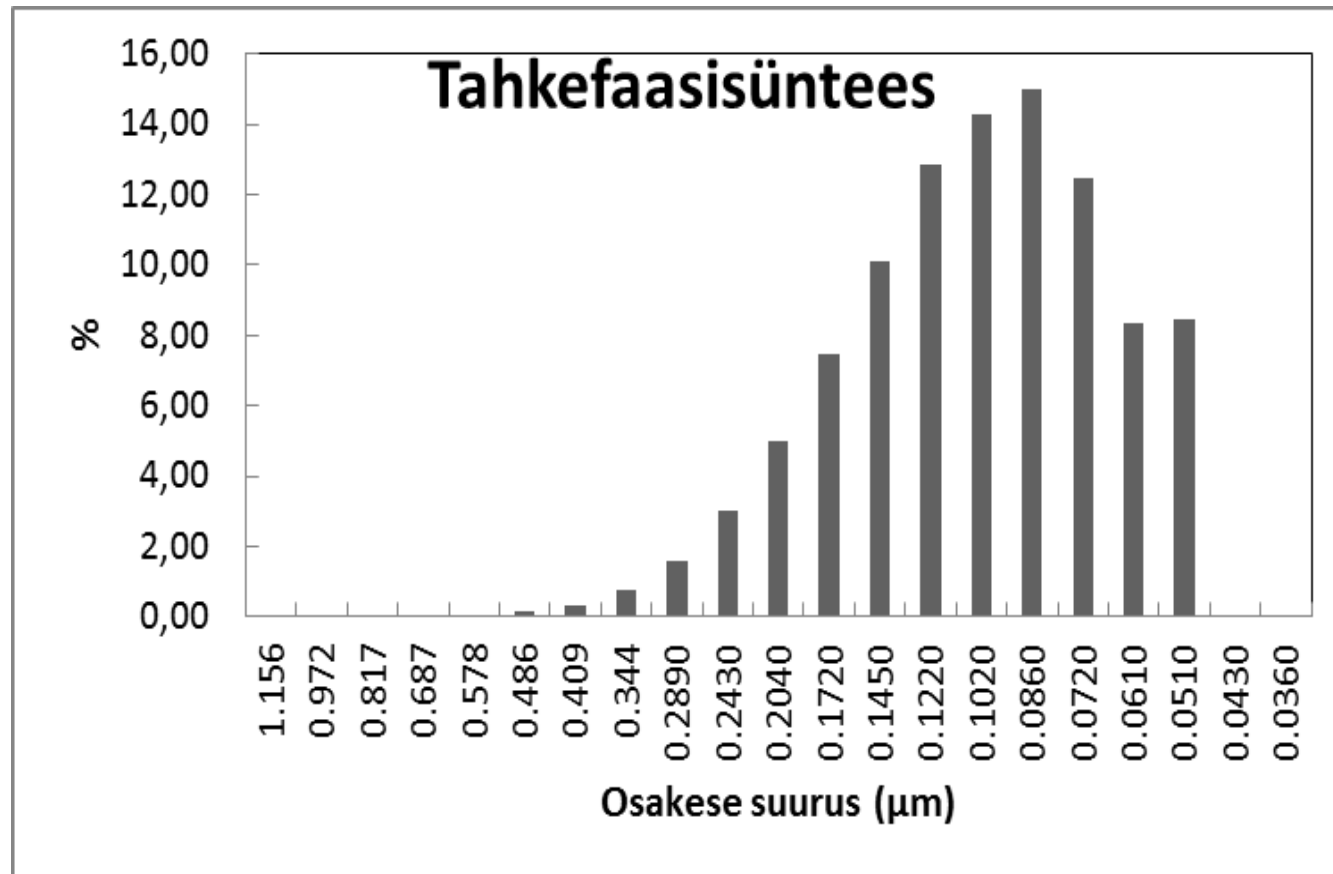
## Kasutatud kirjanduse loetelu

- [1] E. Fabbri, D. Pergolesi, and E. Traversa, "Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells: a critical review.," *Chemical Society reviews*, vol. 39, no. 11, pp. 4355–69, Nov. 2010.
- [2] F. Lefebvre-Joud, G. Gauthier, and J. Mougin, "Current status of proton-conducting solid oxide fuel cells development," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 39, no. 4, pp. 535–543, Jan. 2009.
- [3] M. V Mundschau and A. F. Sammells, *Nonporous Inorganic Membranes for Chemical Processing*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [4] M. Mogensen and F. Allebrod, "Electrolysis for Integration of Renewable Electricity and Routes towards Sustainable Fuels," *orbit-dtu-dk.cvt.dk*, 2011.
- [5] G. Marnellos and M. Stoukides, "Ammonia Synthesis at Atmospheric Pressure," *Science*, vol. 282, no. 5386, pp. 98–100, 1998.
- [6] K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, and H. Iwahara, "Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO<sub>3</sub>," vol. 138, pp. 91–98, 2000.
- [7] N. Zakowsky, S. Williamson, and J. Irvine, "Elaboration of CO<sub>2</sub> tolerance limits of BaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> electrolytes for fuel cells and other applications," *Solid State Ionics*, vol. 176, no. 39–40, pp. 3019–3026, Dec. 2005.
- [8] S. V. Bhide and A. V. Virkar, "Stability of BaCeO<sub>3</sub> Based Proton Conductors in Water Containing Atmospheres," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 146, no. 6, pp. 2038–2044, 1999.
- [9] F. Chen, O. T. Sørensen, G. Menga, and D. Penga, "Chemical stability study of BaCe Nd O ceramic," vol. 7, pp. 481–485, 1997.
- [10] E. Fabbri, a Depifanio, E. Dibartolomeo, S. Licoccia, and E. Traversa, "Tailoring the chemical stability of Ba(Ce<sub>0.8-x</sub>Zrx)Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> protonic conductors for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs)," *Solid State Ionics*, vol. 179, no. 15–16, pp. 558–564, Jun. 2008.
- [11] K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, and H. Iwahara, "Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO<sub>3</sub>," vol. 138, pp. 91–98, 2000.
- [12] K. D. Kreuer, "Proton Conducting Oxides," *Annual Review of Materials Research*, vol. 33, no. 1, pp. 333–359, Aug. 2003.

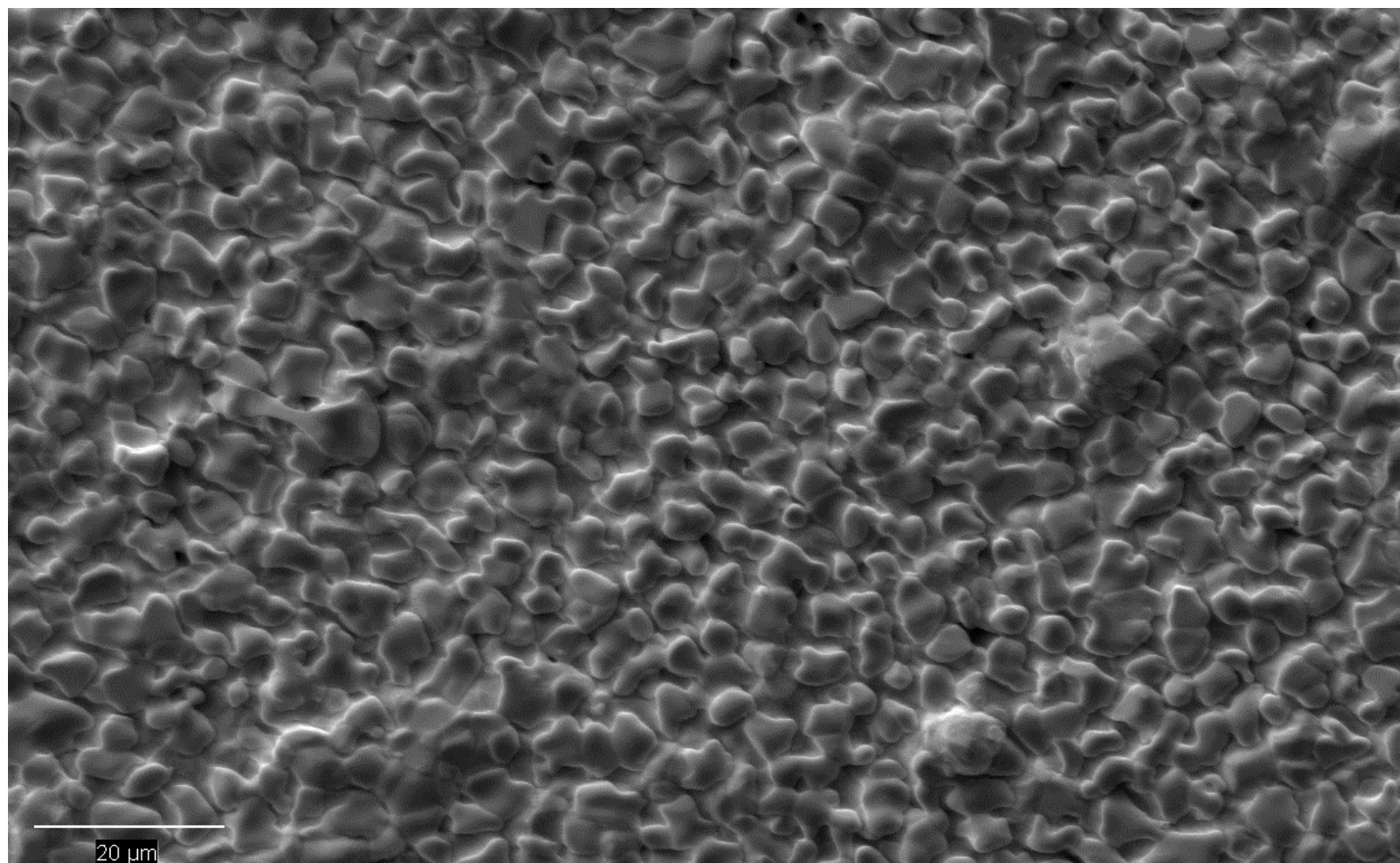
- [13] L. Smart and E. Moore, *Solid State Chemistry: An Introduction*. Taylor & Francis, 2005.
- [14] F. A. Kröger and H. J. Vink, "Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids," *Solid State Physics*, vol. 3, pp. 307–435, 1956.
- [15] R. Glockner, M. . Islam, and T. Norby, "Protons and other defects in BaCeO : a computational study," *Solid State Ionics*, vol. 122, pp. 145–156, 1999.
- [16] M. Saiful Islam, "Ionic transport in ABO<sub>3</sub> perovskite oxides: a computer modelling tour," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 10, no. 4, pp. 1027–1038, 2000.
- [17] M. Islam, R. Davies, and J. Gale, "Proton migration and defect interactions in the CaZrO<sub>3</sub> orthorhombic perovskite: A quantum mechanical study," *Chemistry of materials*, no. 15, pp. 2049–2055, 2001.
- [18] K. H. Ryu and S. M. Haile, "Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO<sub>3</sub>–BaZrO<sub>3</sub> solid solutions," vol. 125, pp. 355–367, 1999.
- [19] P. Sawant, S. Varma, B. N. Wani, and S. R. Bharadwaj, "Influence of synthesis route on morphology and conduction behavior of BaCe<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3–δ</sub>," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 107, no. 1, pp. 189–195, May 2011.
- [20] N. Osman, I. a. Talib, H. a. Hamid, and a. M. Jani, "Characterization, electrical conduction and stability of Yb-doped barium cerate prepared by sol–gel method," *Ionics*, vol. 14, no. 5, pp. 407–413, Dec. 2007.
- [21] M. Amsif, D. Marrero-López, a. Magrasó, J. Peña-Martínez, J. C. Ruiz-Morales, and P. Núñez, "Synthesis and characterisation of BaCeO<sub>3</sub>-based proton conductors obtained from freeze-dried precursors," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, no. 1, pp. 131–138, Jan. 2009.
- [22] D. W. Lee, J. H. Won, and K. B. Shim, "Low temperature synthesis of BaCeO<sub>3</sub> nano powders by the citrate process," *Materials Letters*, vol. 57, no. 22–23, pp. 3346–3351, Jul. 2003.
- [23] S. Chokkha and S. Kuharuangrong, "Conductivity of Sr, Na and Li Doped BaCeO<sub>3</sub>," *Journal of Metals, ...*, vol. 20, no. 3, pp. 55–59, 2010.
- [24] A. Bassano, V. Buscaglia, M. Viviani, M. Bassoli, M. T. Buscaglia, M. Sennour, A. Thorel, and P. Nanni, "Synthesis of Y-doped BaCeO<sub>3</sub> nanopowders by a modified solid-state process and conductivity of dense fine-grained ceramics," *Solid State Ionics*, vol. 180, no. 2–3, pp. 168–174, Mar. 2009.

- [25] M. Swihart, "Vapor-phase synthesis of nanoparticles," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 8, pp. 127–133, 2003.
- [26] M. M. Bućko and J. Obłąkowski, "Preparation of BaZrO<sub>3</sub> nanopowders by spray pyrolysis method," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, no. 13–15, pp. 3625–3628, Jan. 2007.
- [27] I. N. McCave and J. P. M. Syvitski, "Principles and methods of geological particle size analysis," in *Principles, methods and application of particle size analysis*, J. P. M. Syvitski, Ed. Cambridge University Press, 2007.
- [28] D. Fahlman, Bradley, *Materials Chemistry*. Springer, 2007.
- [29] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy, Theory Experiment and Applications*. 2005.
- [30] S. Haile, D. West, and J. Campbell, "The role of microstructure and processing on the proton conducting properties of gadolinium-doped barium cerate," *Journal of Materials ...*, 1998.
- [31] K. Ouzaouit, A. Benlhachemi, H. Benyach, J.P. Dallas, S. Villain, j.A. Musso, J.R. Gavarri, „Electrical conductivity of BaCeO<sub>3</sub> synthesized by new sol-gel method," *M.J. Condensed matte*, 2006
- [32] F. Zhao et al "Novel BaCe<sub>0.7</sub>Yb<sub>0.1</sub>In<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> proton conductor as an intermediate temperature SOFCs" *Fuel Cells Bulletin*, 2011

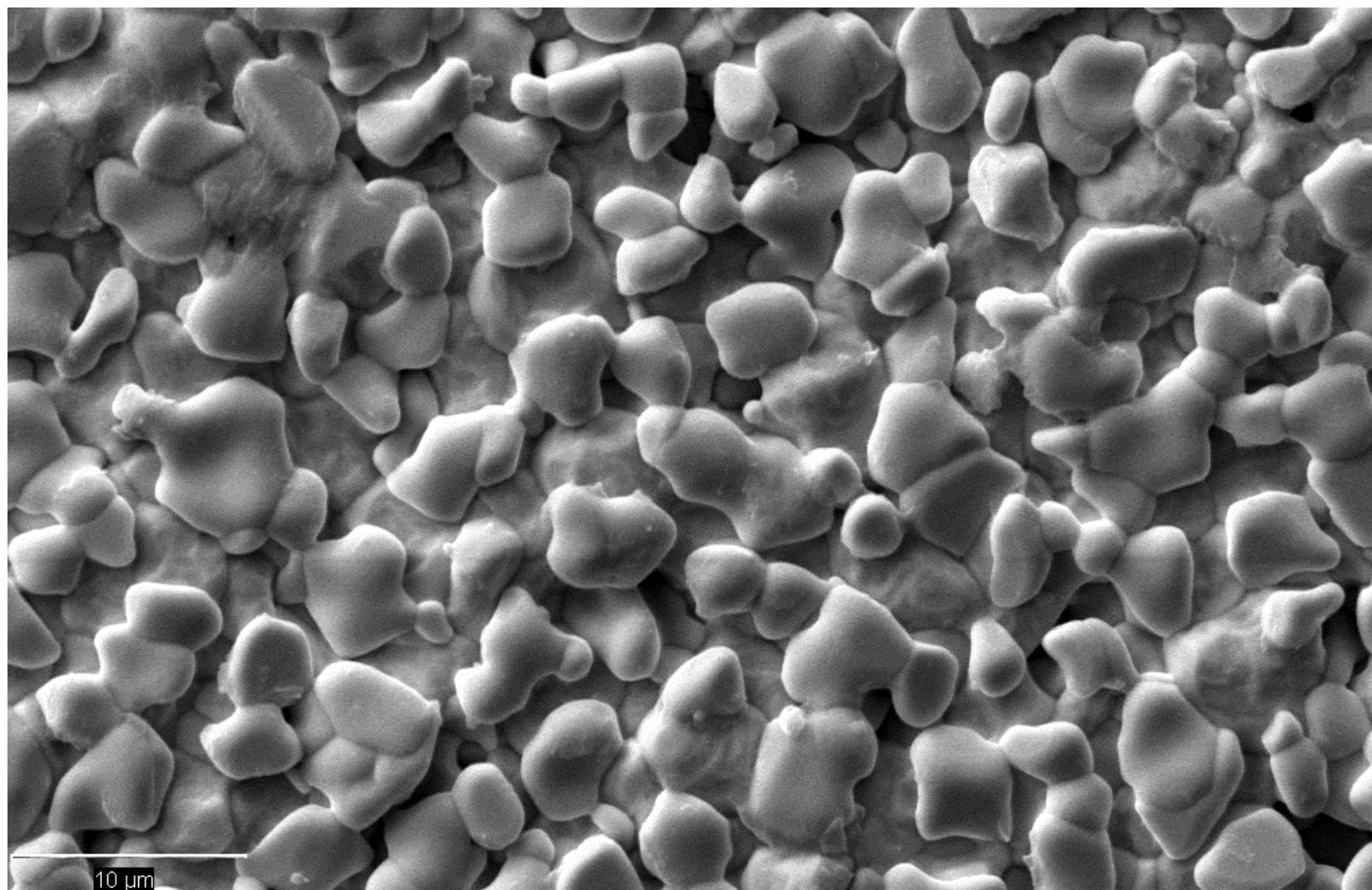
## Lisad



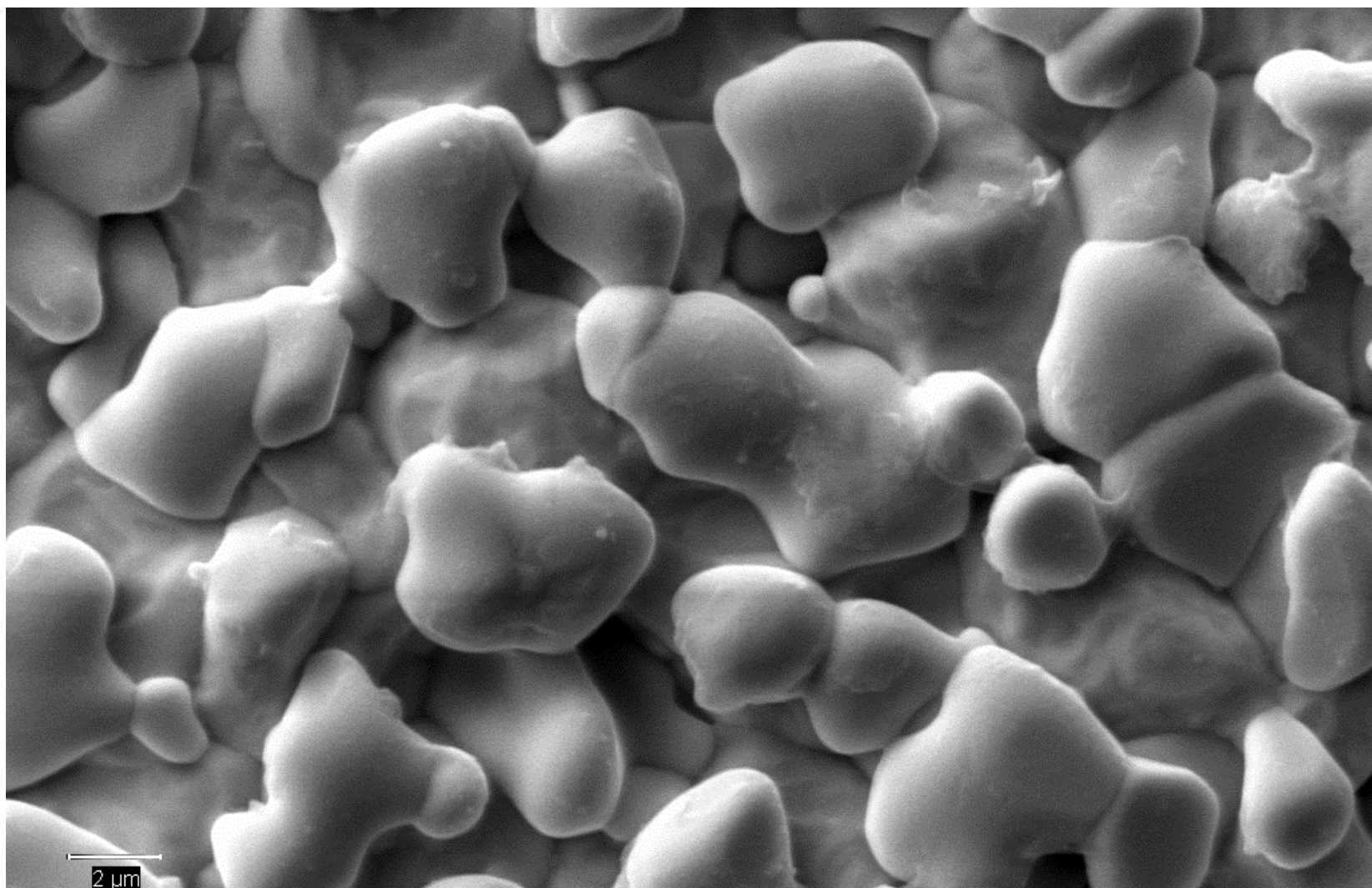
Lisa 1. Tahkefaasisünteesi lähteainete osakeste suuruse jaotus.



Lisa 2.A. Paagutusprogramm 1-ga tahkefaasisünteesiga valmistatud membraani 2000 kordse suurendusega SEM-i pilt. Paagutusprogramm 1-ks oli: 1,5 °C/min tõsteti temperatuuri 1600 °C, kus peale 5h hoidmist langetati temperatuuri toatemperatuurini 1,5 °C/min.

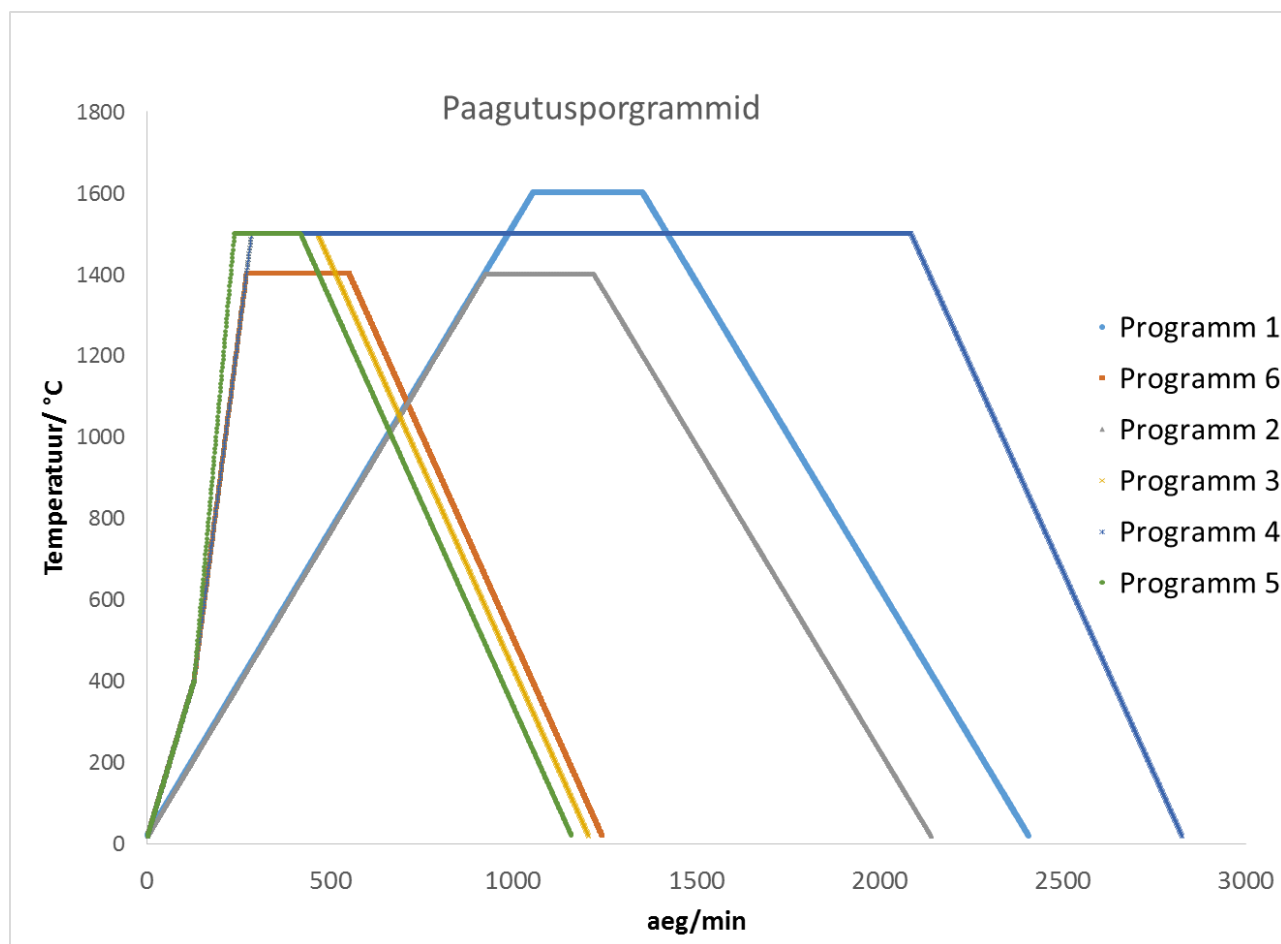


Lisa 2.B Paagutusprogramm 1-ga tahkefaasisünteesil valmistatud membraani 5000 kordse suurendusega SEM-i pilt. Paagutusprogramm 1-ks oli: 1,5 °C/min tõsteti temperatuuri 1400 °C, kus peale 5h hoidmist langetati temperatuuri toatemperatuurini 1,5 °C/min.



Lisa 2.C Paagutusprogramm 1-ga tahkefaasisünteesiga valmistatud membraani 10 000 kordse suurendusega SEM-i pilt. Paagutusprogramm 1-ks oli: 1,5 °C/min tõsteti temperatuuri 1600 °C, kus peale 5h hoidmist langetati temperatuuri toatemperatuurini 1,5 °C/min.





Lisa 3:

Paagutusprogramm 1-ks oli: 1,5 °C/min tõsteti temperatuuri 1600 °C, kus peale 5h hoidmist langetati temperatuuri toatemperatuurini 1,5 °C/min.

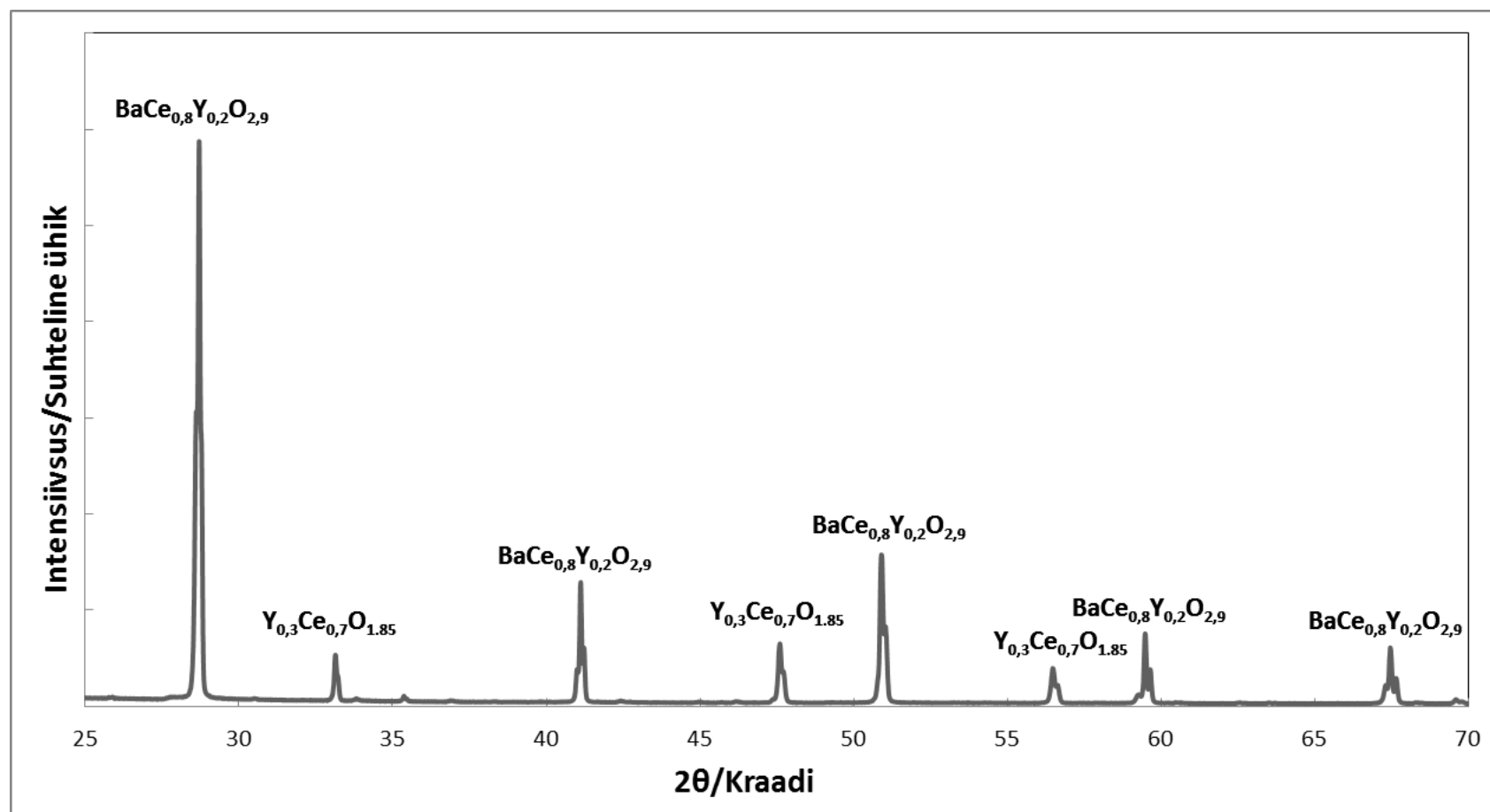
Paagutusprogramm 2-ks oli: 1,5 °C/min tõsteti temperatuuri 1400 °C, kus peale 5h hoidmist langetati temperatuuri toatemperatuurini 1,5 °C/min.

Paagutusprogramm 3 oli: 400 °C-ni tõusti 3°C/min (selleks et solvent välja aurustuks), millele järgnes 1500 °C-ni tõusmine 7 °C/min, kus hoiti temperatuuri 3h, millele järgnes aeglane (2 °C/min) temperatuuri langetamine toatemperatuurini.

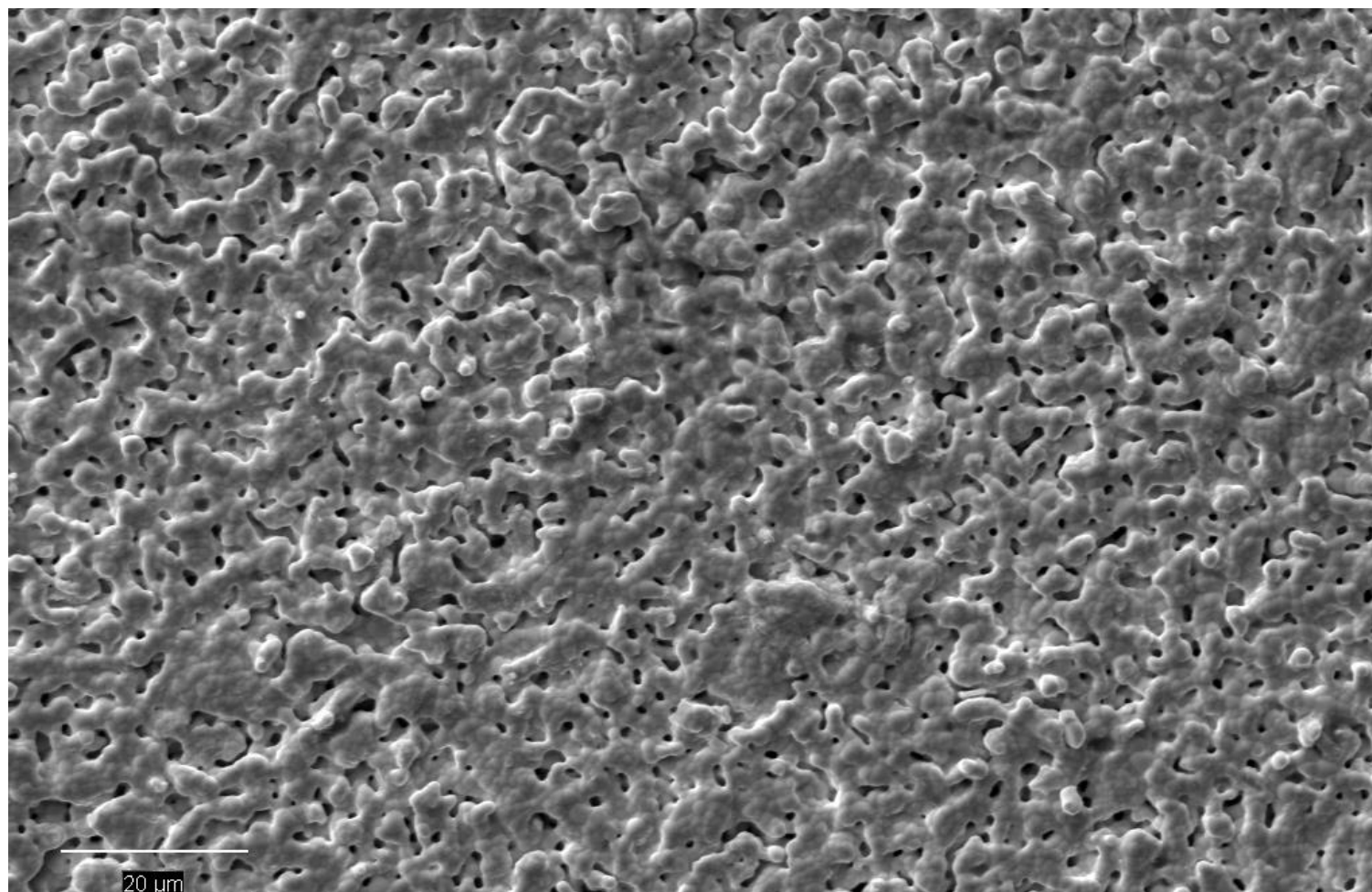
Paagutusprogramm 4 oli: 400 °C-ni tõusti 3°C/min (selleks et solvent välja aurustuks), millele järgnes 1500 °C-ni tõusmine 10 °C/min, kus hoiti temperatuuri 3h, millele järgnes aeglane (2 °C/min) temperatuuri langetamine toatemperatuurini.

Paagutusprogramm 5 oli: 400 °C-ni tõusti 3°C/min (selleks et solvent välja aurustuks), millele järgnes 1500 °C-ni tõusmine 7 °C/min, kus hoiti temperatuuri 30h, millele järgnes aeglane (2 °C/min) temperatuuri langetamine toatemperatuurini.

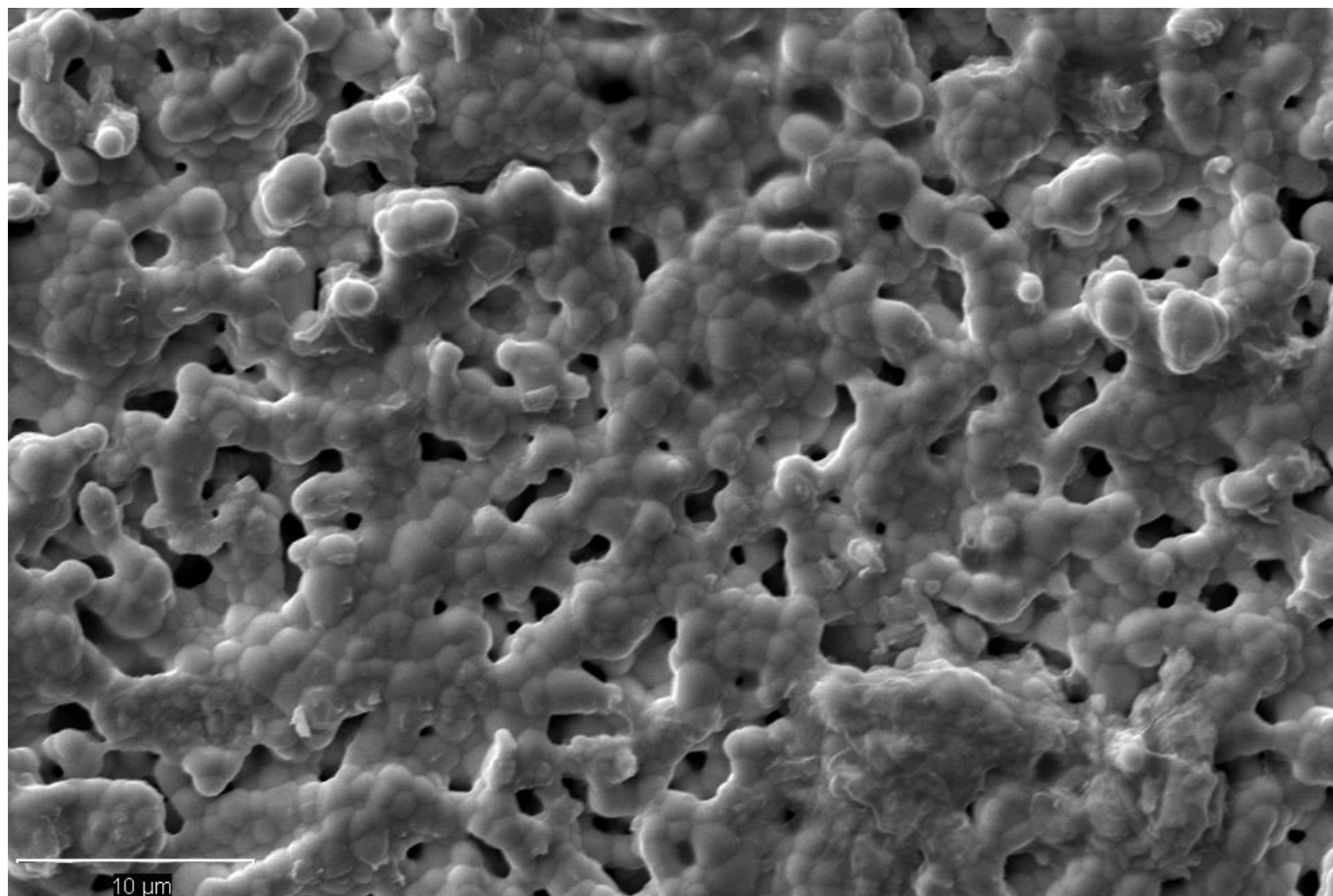
Paagutusprogramm 6 oli: 400 °C-ni tõusti 3°C/min (selleks et solvent välja aurustuks), millele järgnes 1400 °C-ni tõusmine 7 °C/min, kus hoiti temperatuuri 3h, millele järgnes aeglane (2 °C/min) temperatuuri langetamine toatemperatuurini.



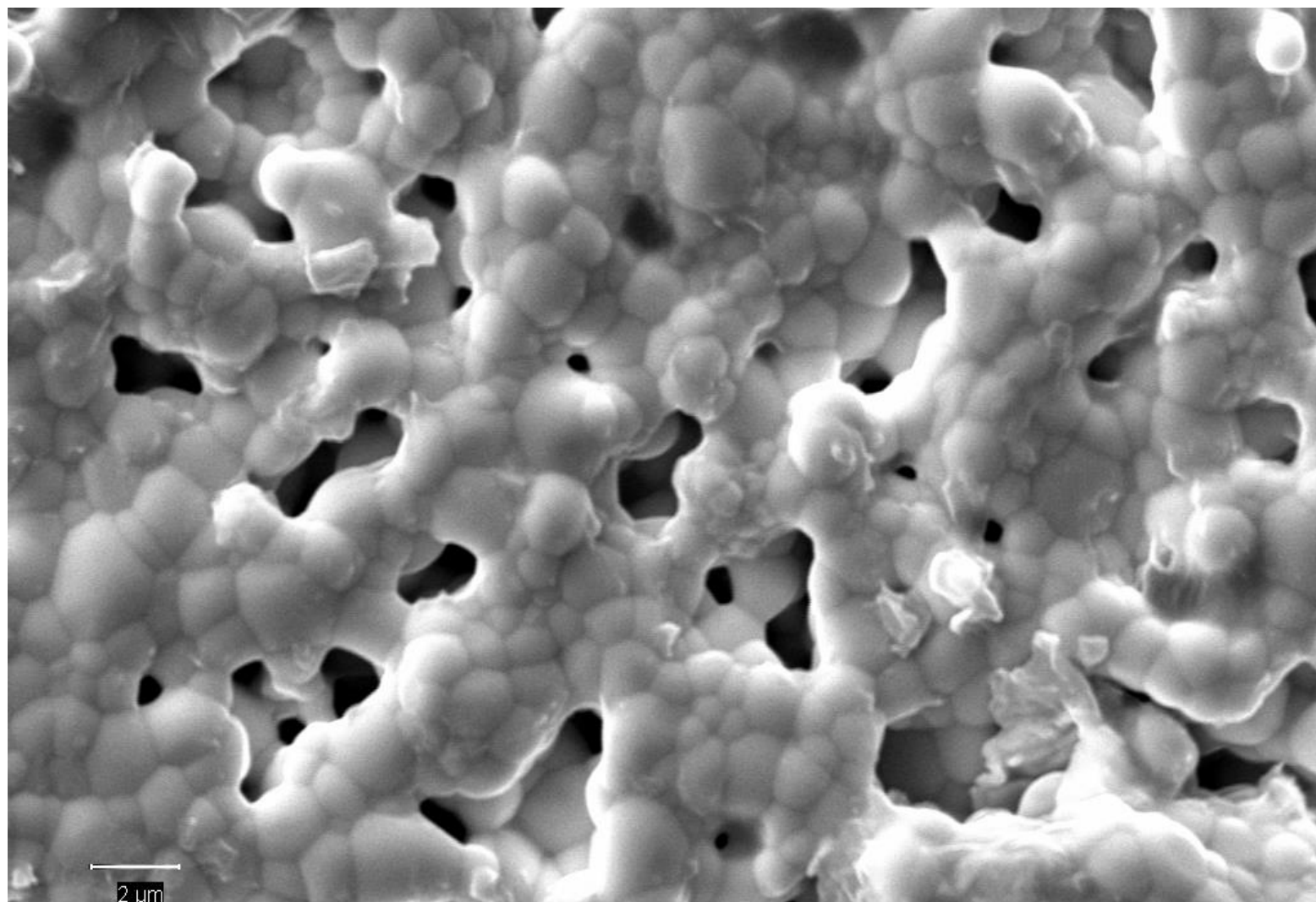
Lisa 4. Paagutusprogramm 1-ga tahkefaasisünteesiga valmistatud membraani difraktogramm. Paagutusprogramm 1-ks oli: 1,5 °C/min tõsteti temperatuuri 1600 °C, kus peale 5h hoidmist langetati temperatuuri toatemperatuurini 1,5 °C/min.  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{2.9}$  sisaldus on 88,8 % ning  $\text{Y}_{0.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{1.85}$  sisaldus 11,1% selle difraktogrammi järgi.



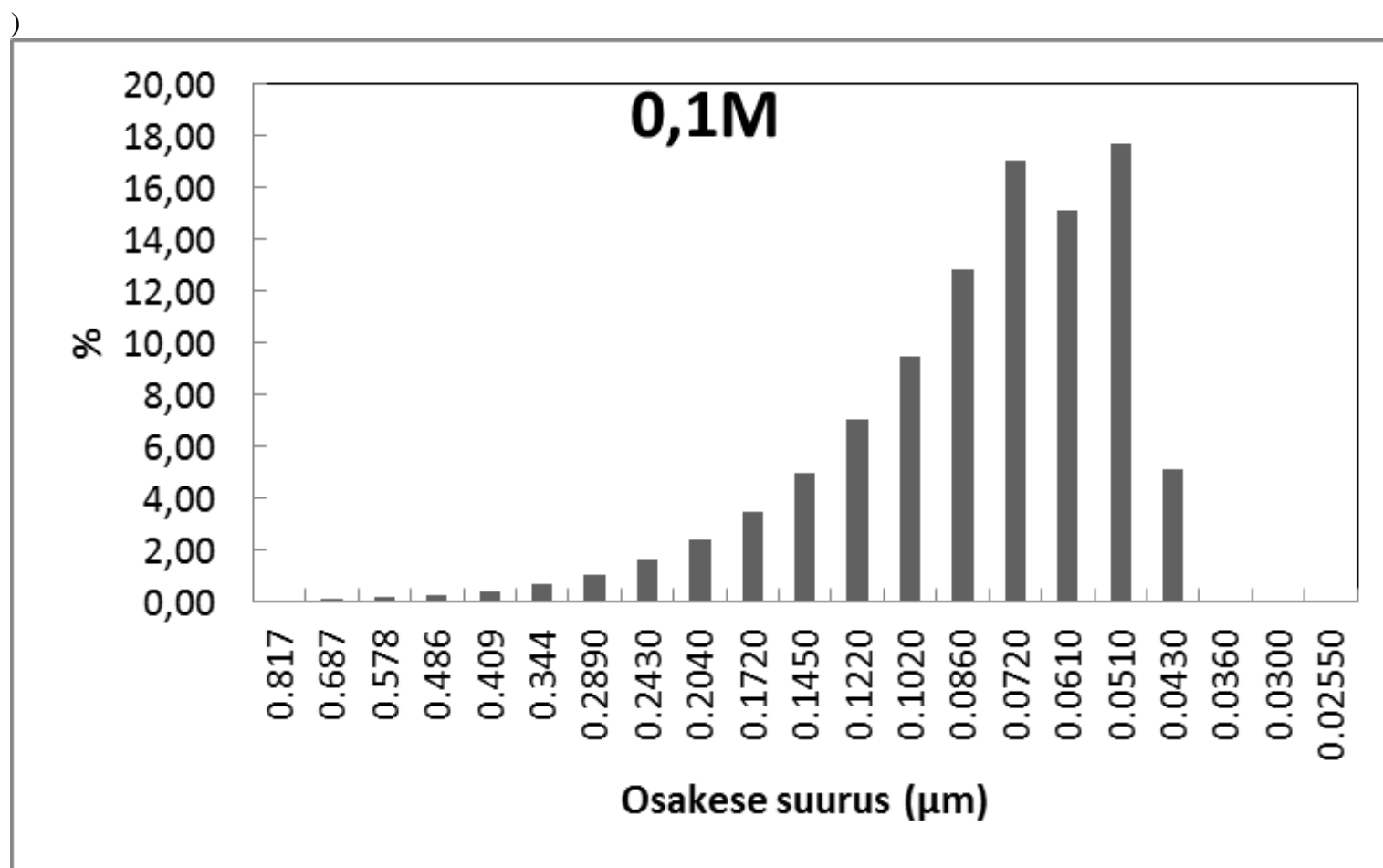
Lisa 5.A Paagutusprogramm 2-ga tahkefaasisünteesiga valmistatud membraani 2000 kordse suurendusega SEM-i pilt. Paagutusprogramm 2-ks oli: 1,5 °C/min tõsteti temperatuuri 1400 °C, kus peale 5h hoidmist langetati temperatuuri toatemperatuurini 1,5 °C/min.



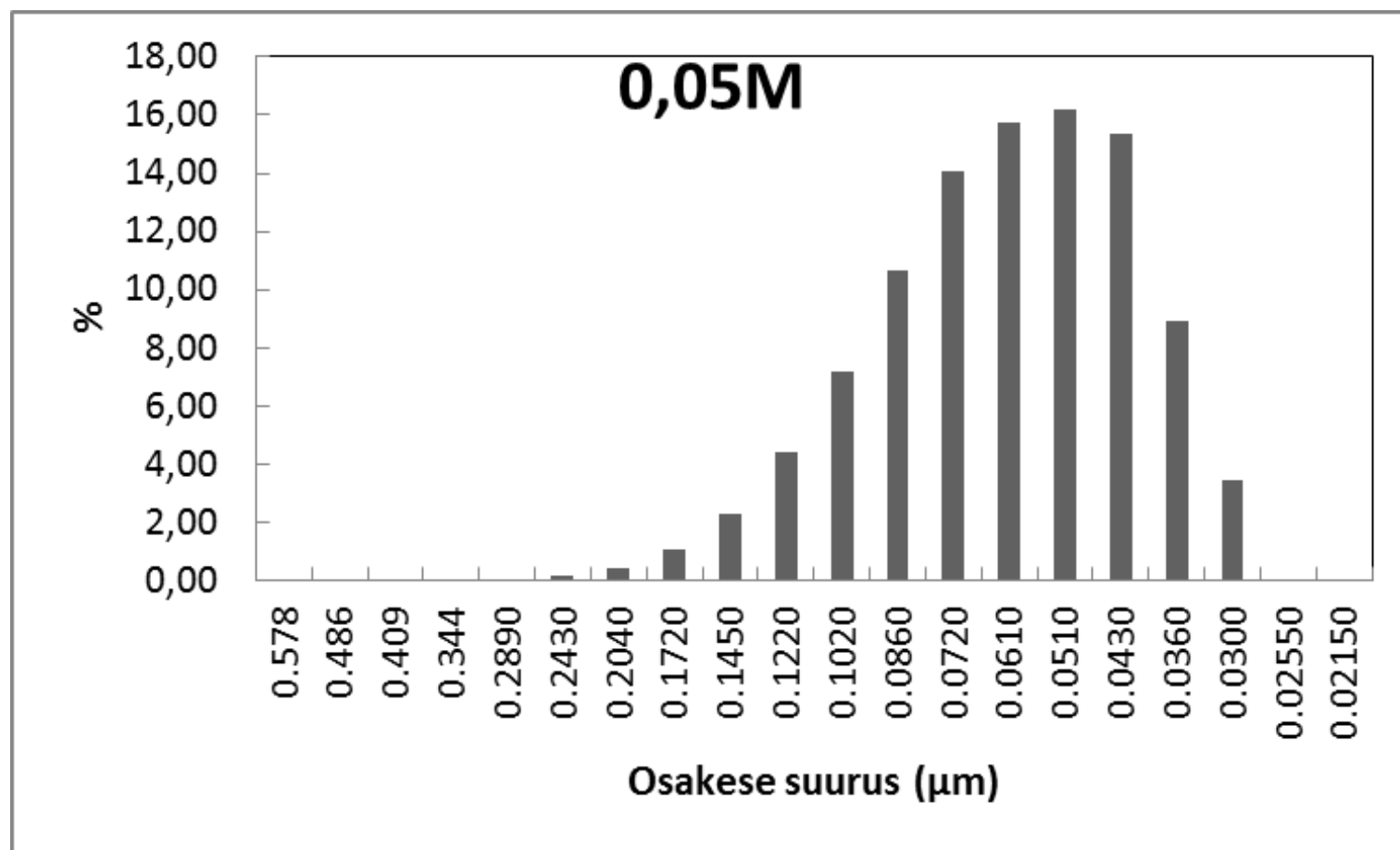
Lisa 5.B Paagutusprogramm 2-ga tahkefaasisünteesiga valmistatud membraani 5000 kordse suurendusega SEM-i pilt. Paagutusprogramm 2-ks oli: 1,5 °C/min tõsteti temperatuuri 1400 °C, kus peale 5h hoidmist langetati temperatuuri toatemperatuurini 1,5 °C/min.



Lisa 5.C Paagutusprogramm 2-ga tahkefaasisünteesiga valmistatud membraani 10 000 kordse suurendusega SEM-i pilt. Paagutusprogramm 2-ks oli: 1,5 °C/min tõsteti temperatuuri 1400 °C, kus peale 5h hoidmist langetati temperatuuri toatemperatuurini 1,5 °C/min.

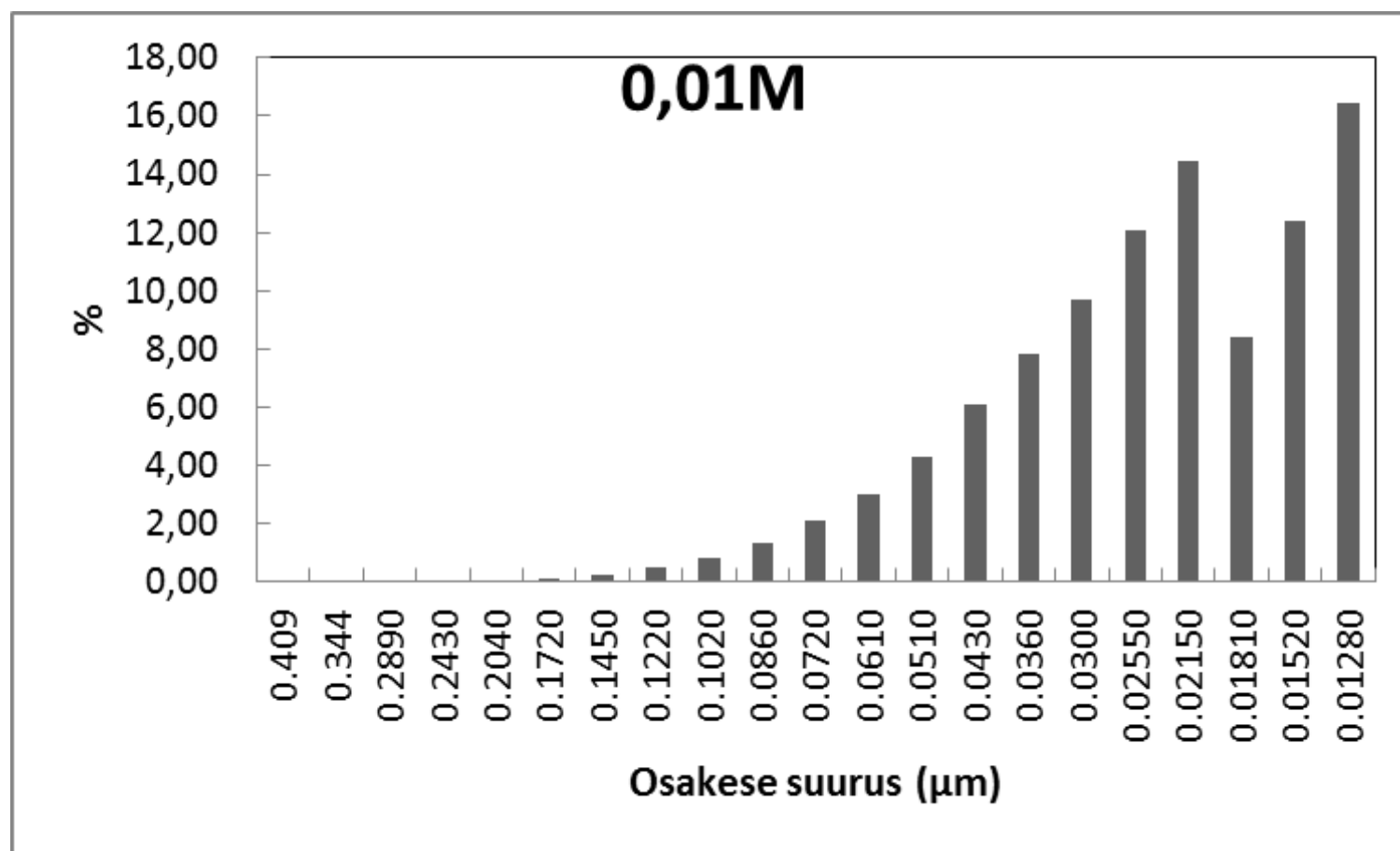


Lisa 6.A 0,1M konstratsiooniga lähteainest ultrahelipihustus metoodikaga valmistatud  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  osakese suuruse jaotus.

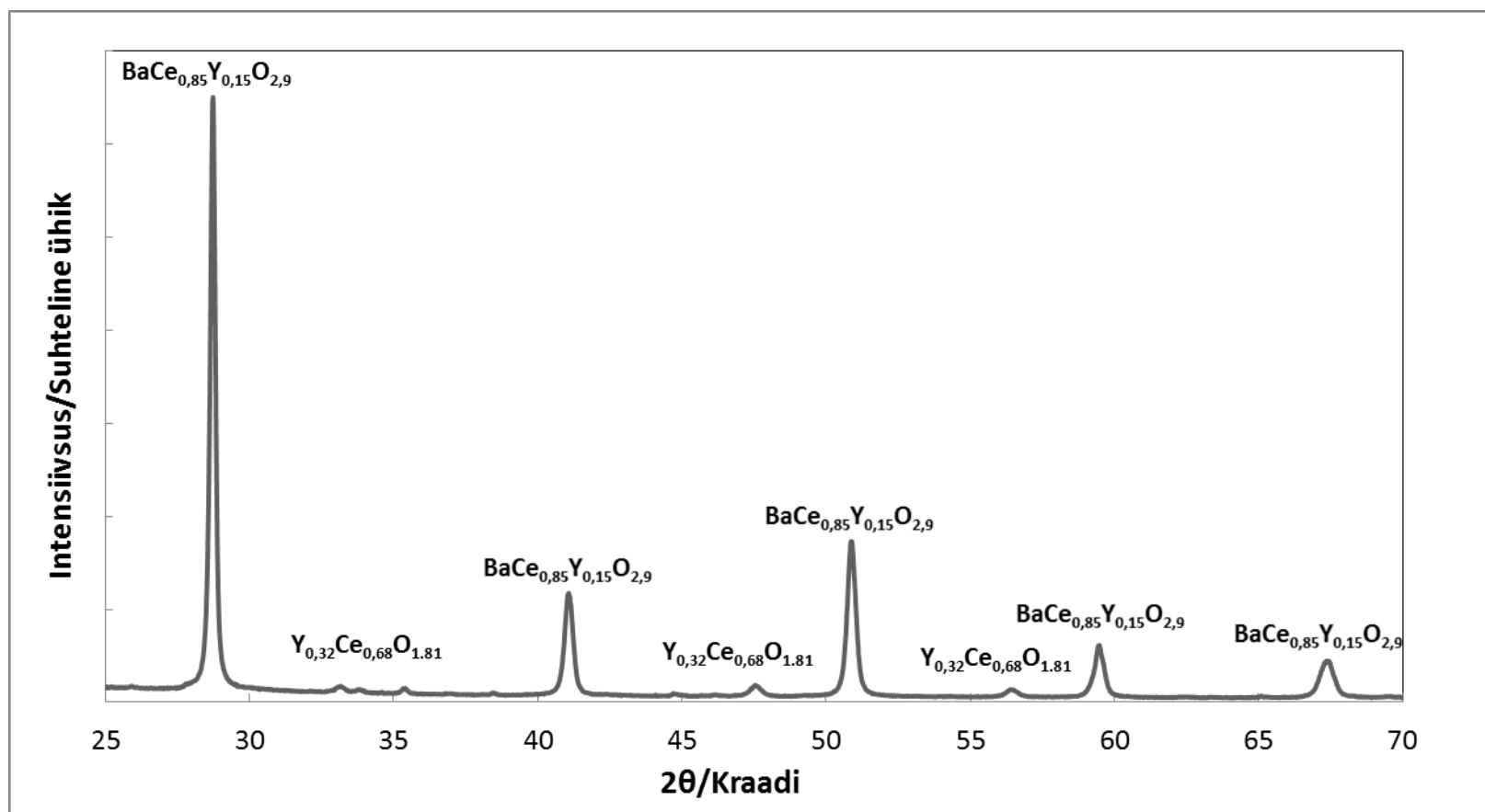


Lisa 6.B 0,5M konstratsiooniga lähteainest ultrahelipihustus meetodikaga valmistatud  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  osakese suuruse jaotus.

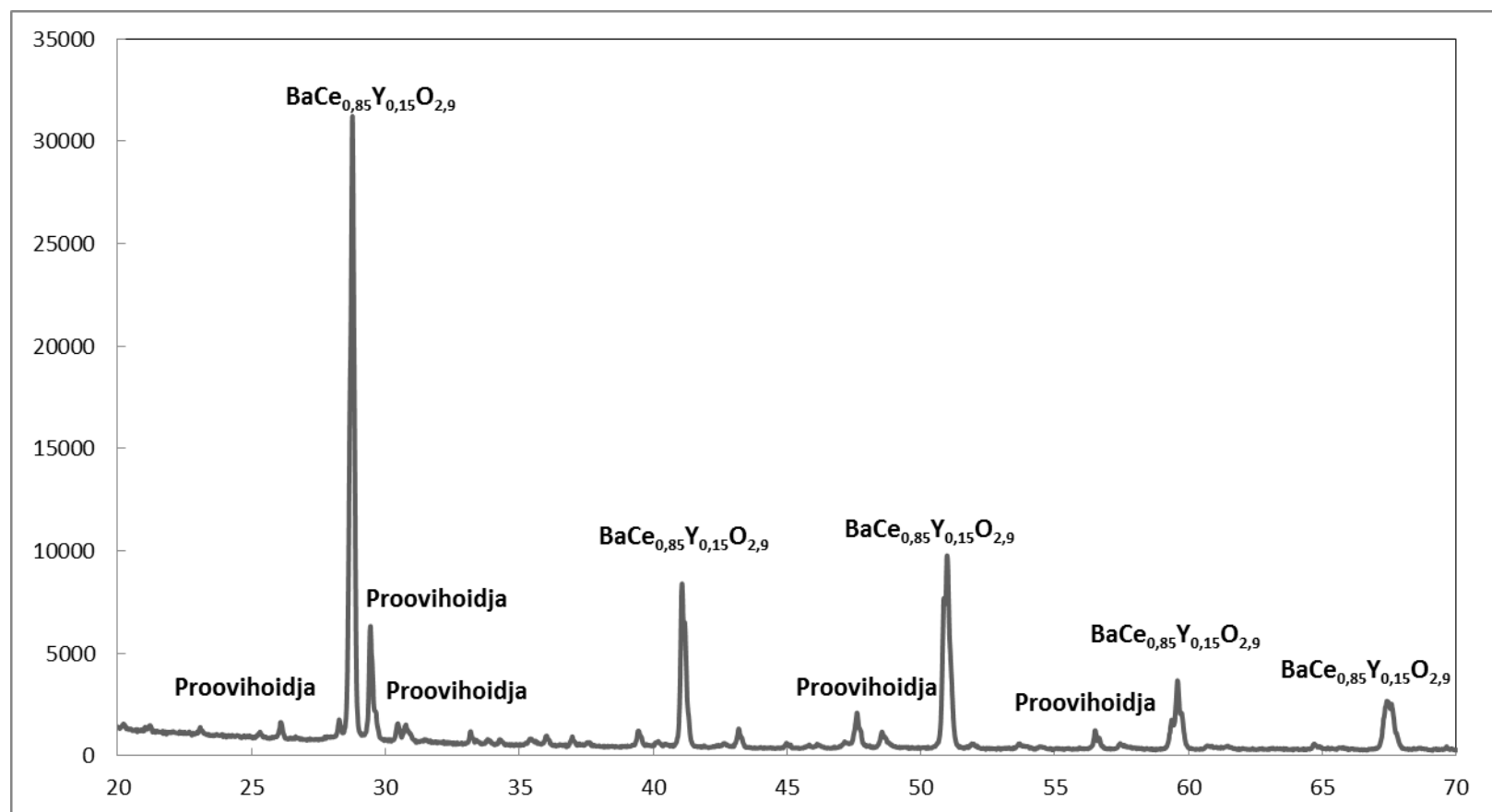




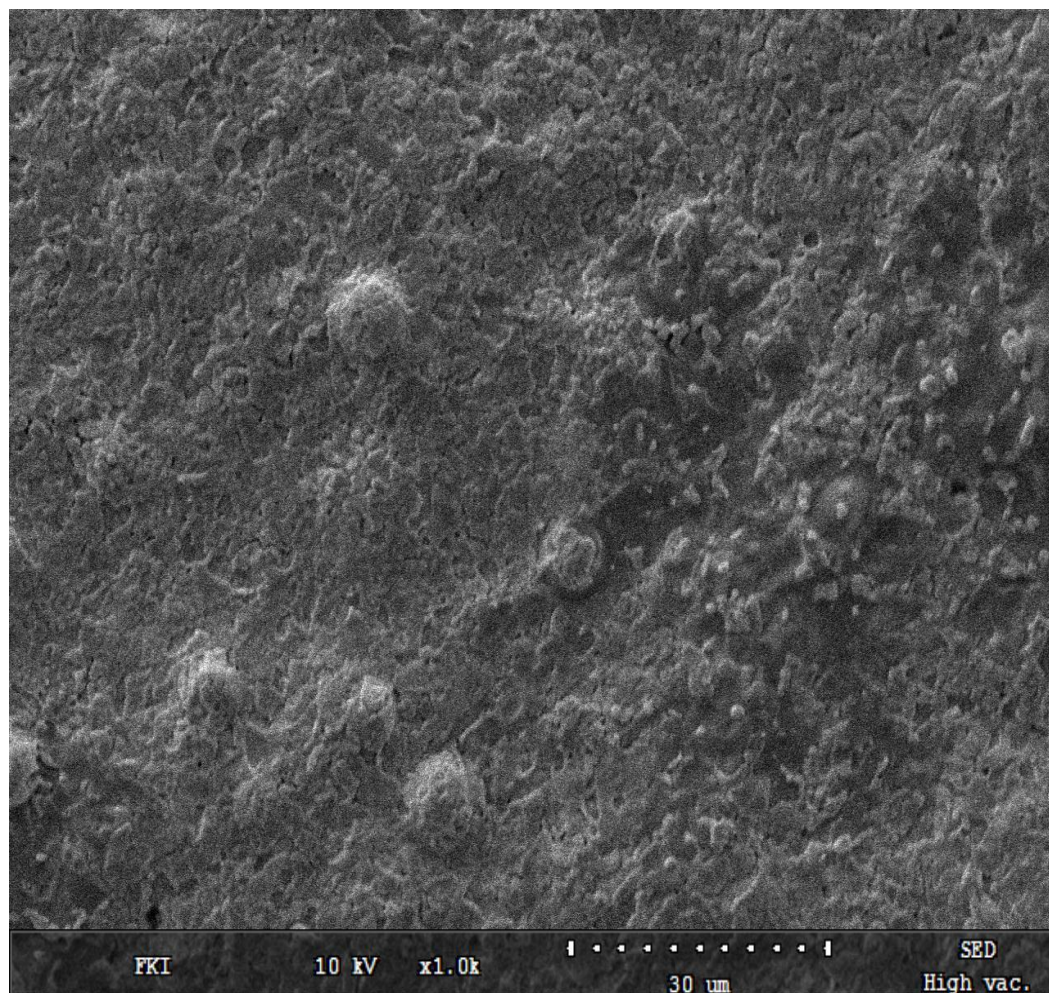
Lisa 6.C 0,1M konstratsiooniga lähteainest ultrahelipihustus meetodikaga valmistatud  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  osakese suuruse jaotus.



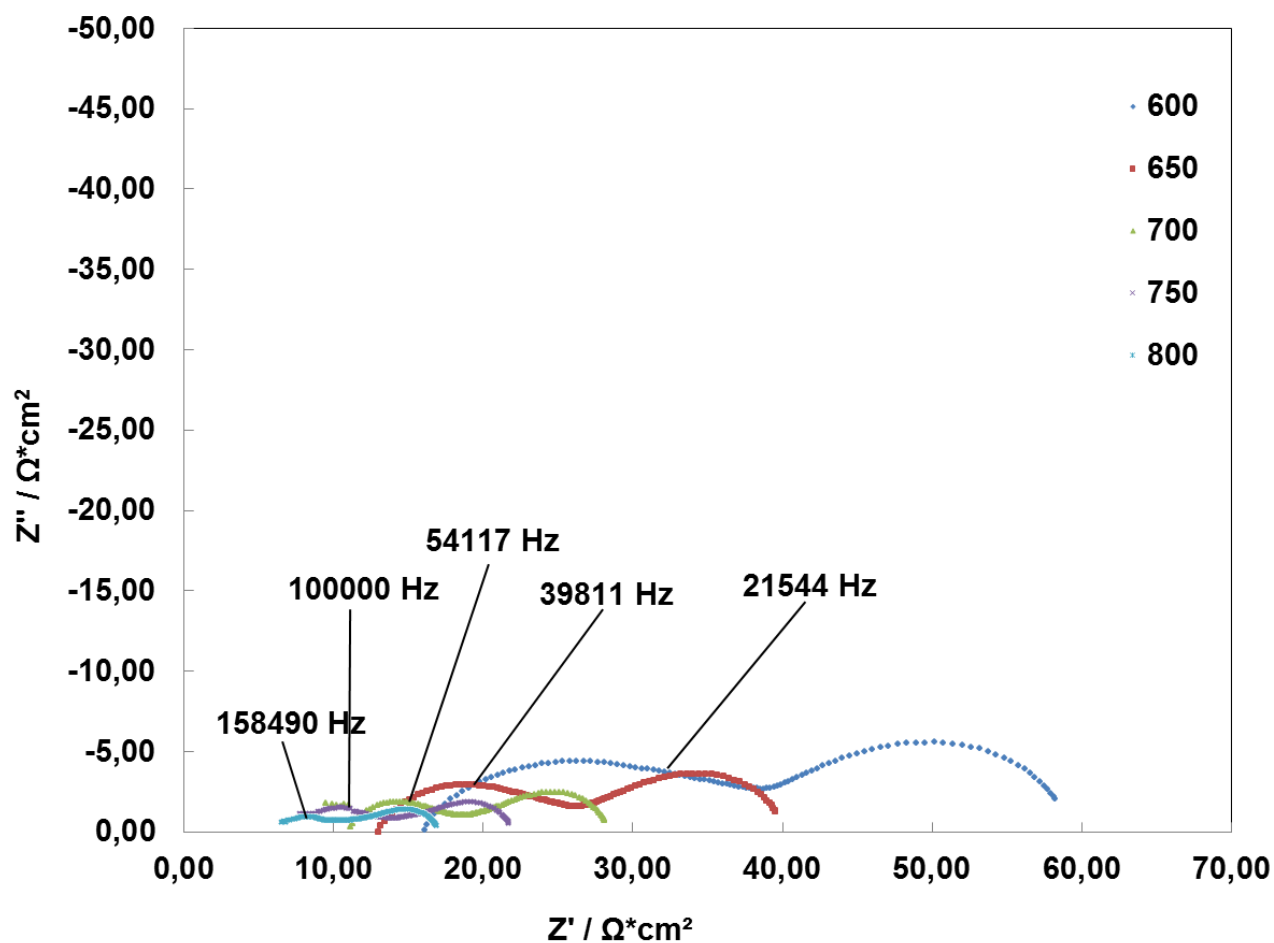
Lisa 7: 0,1M konstsatsiooniga ultrahelipihustusmetoodikaga valmistatud  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  membraani röntgendifraktogramm



Lisa 8: 0,025M konstsatsiooniga ultrahelipihustusmetoodikaga valmistatud  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  membraani röntgendifraktogramm. Proovihoidja piigid on tekkinud proovi kinnitusmaterjalist.

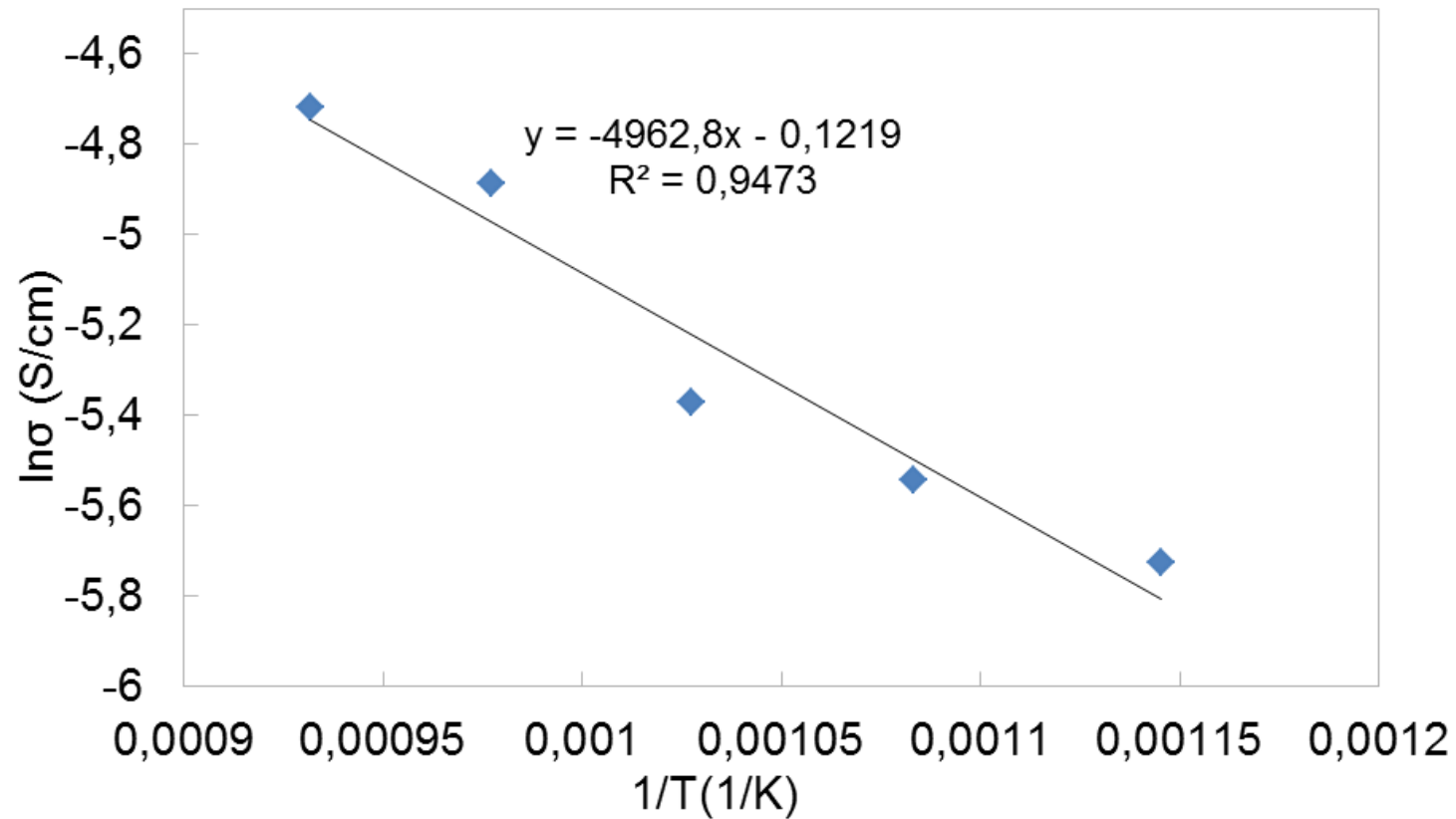


Lisa 9. Paagutusprogramm 3-ga valmistatud membraani SEM-i pilt. Paagutusprogramm 3 oli: 400 °C-ni tõusti 3°C/min (selleks et solvent välja aurustuks), millele järgnes 1500 °C-ni tõusmine 7 °C/min, kus hoiti temperatuuri 3h, millele järgnes aeglane (2 °C/min) temperatuuri langetamine toatemperatuurini.

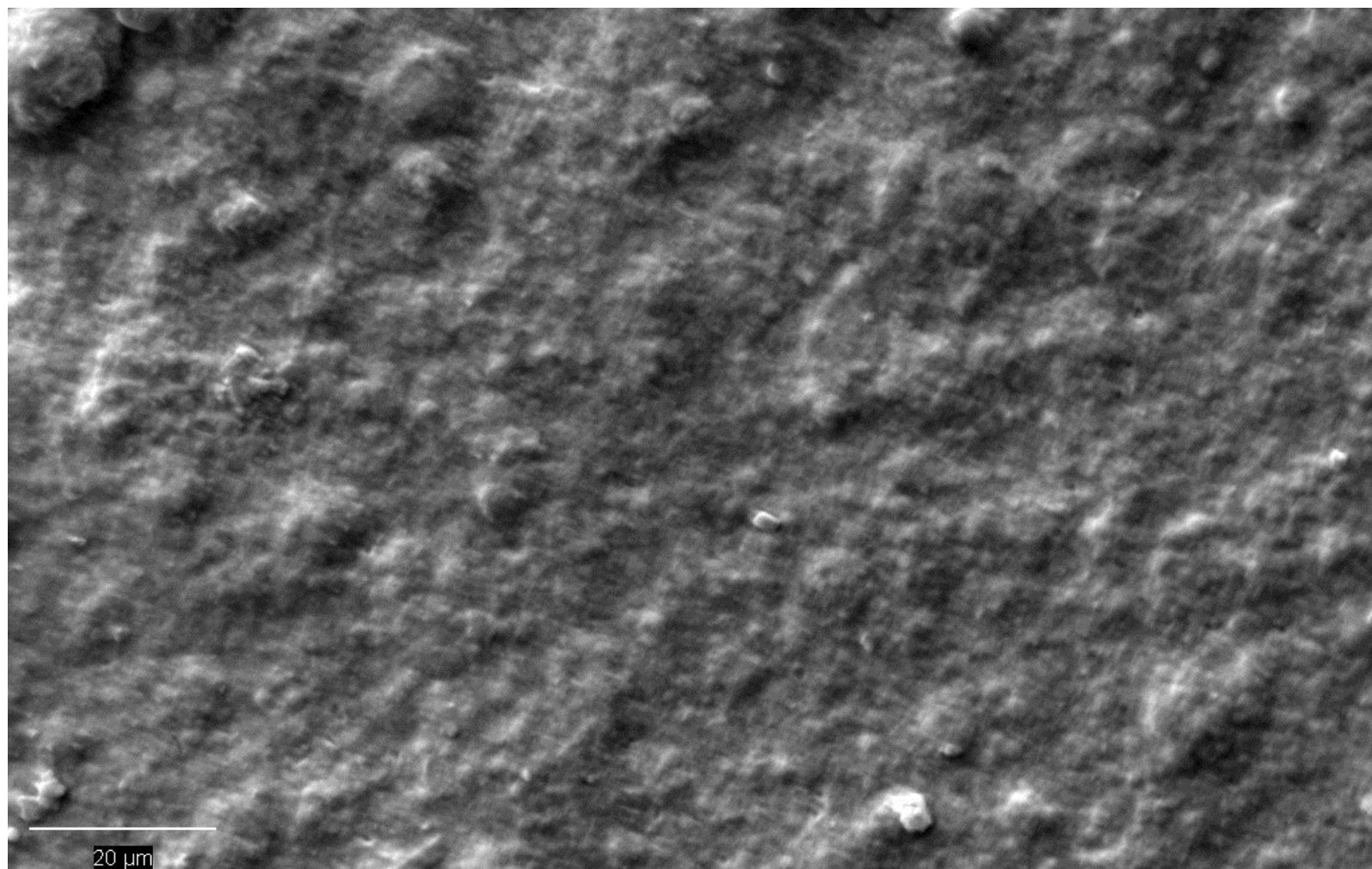


Lisa 10. Paagutusprogramm 3-ga valmistatud membraani Nyquisti graafik. Paagutusprogramm 3 oli: 400 °C-ni tõusti 3°C/min (selleks et solvent välja aurustuks), millele järgnes 1500 °C-ni tõusmine 7 °C/min, kus hoiti temperatuuri 3h, millele järgnes aeglane (2 °C/min) temperatuuri langetamine toatemperatuurini.

### Arrheniuse graafik

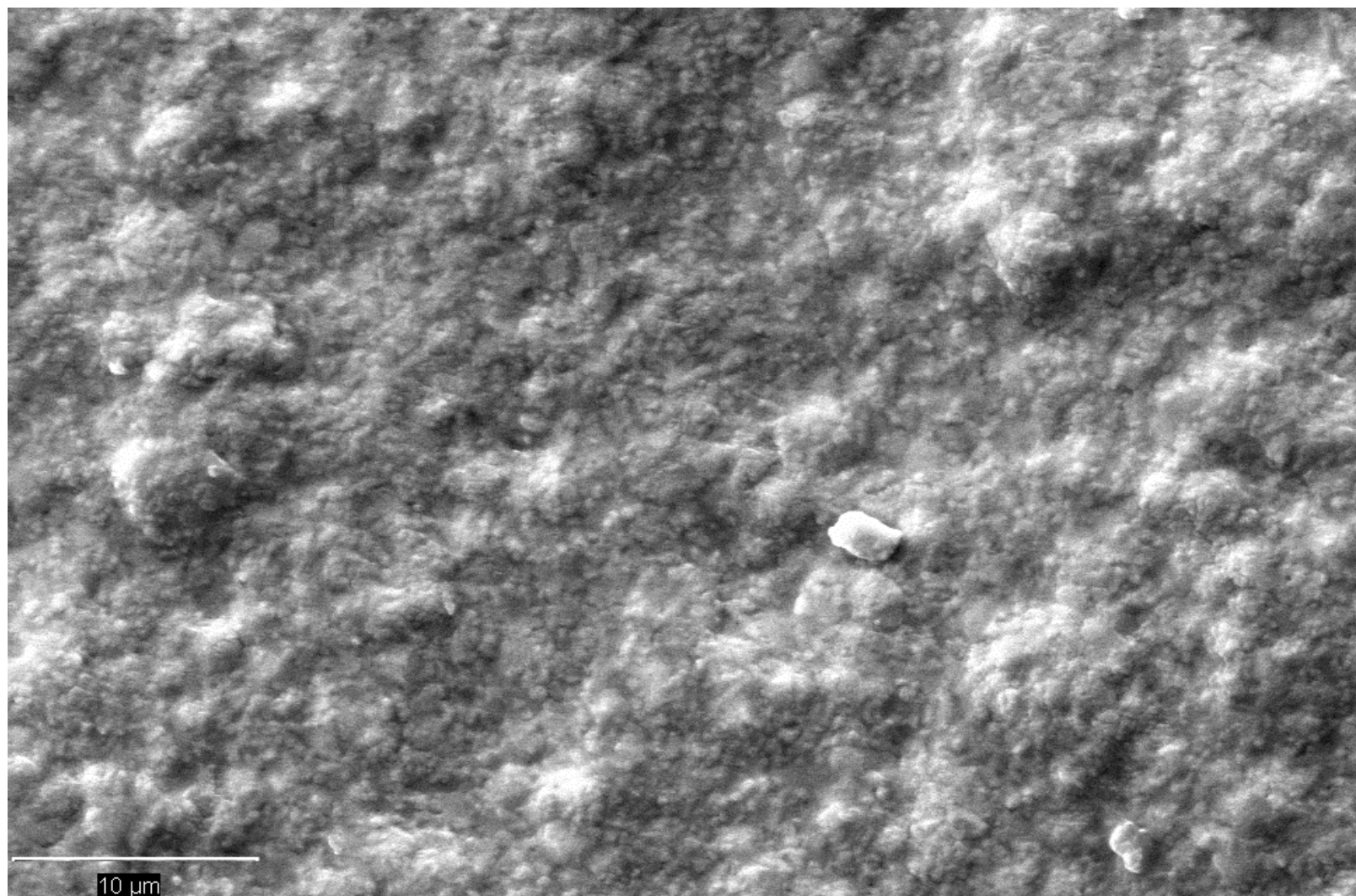


Lisa 11. Paagutusprogramm 3-ga valmistatud membraani Arrheniuse. Paagutusprogramm 3 oli: 400 °C-ni tõusti 3°C/min (selleks et solvent välja aurustuks), millele järgnes 1500 °C-ni tõusmine 7 °C/min, kus hoiti temperatuuri 3h, millele järgnes aeglane (2 °C/min) temperatuuri langetamine toatemperatuurini.



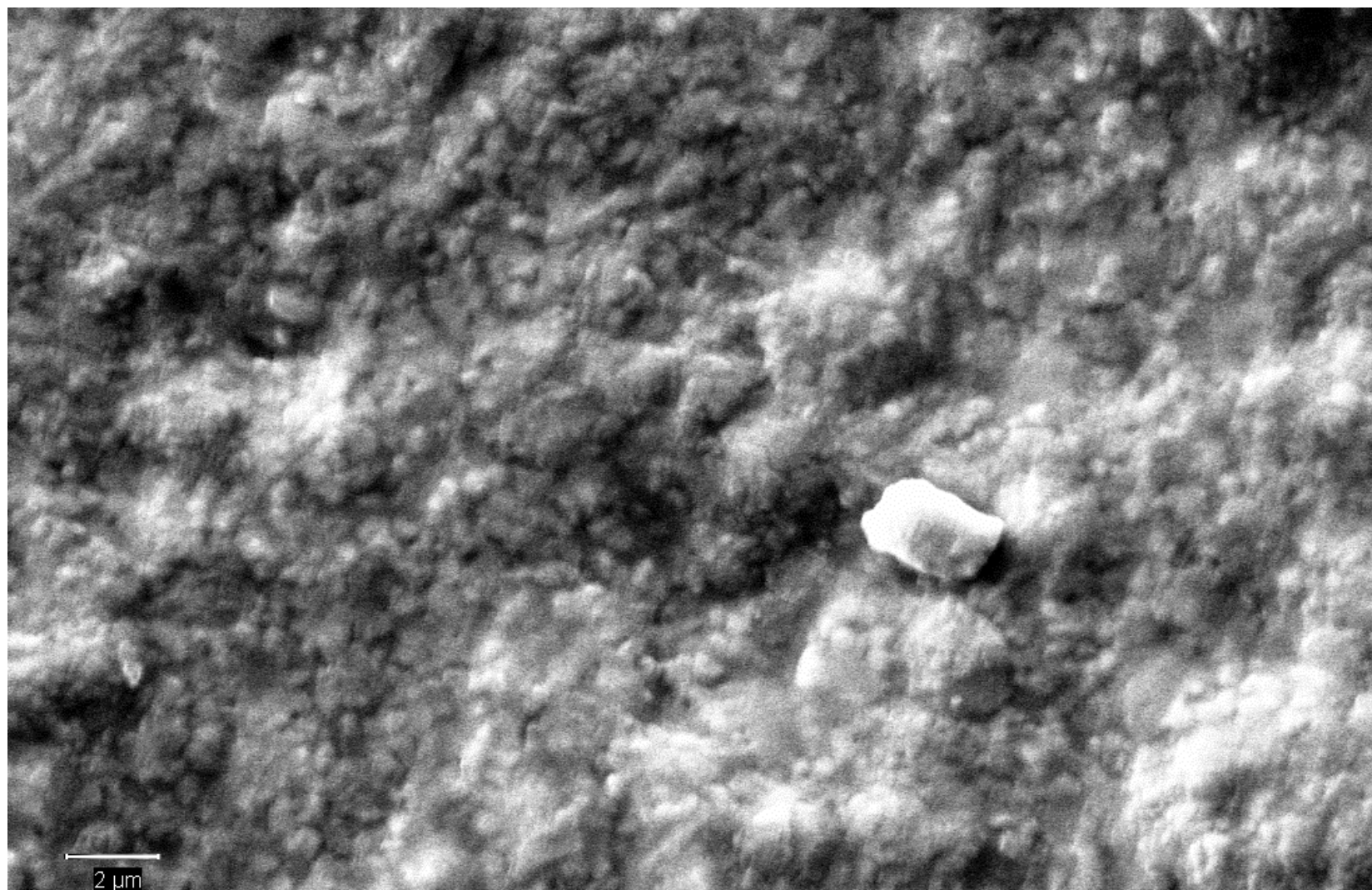
Lisa 12.A Paagutusprogramm 4-ga valmistatud membraani 2000x suurendusega SEM-i pilt. Paagutusprogramm 4 oli: 400 °C-ni tõusti 3°C/min (selleks et solvent välja aurustuks), millele järgnes 1500 °C-ni tõusmine 10 °C/min, kus hoiti temperatuuri 3h, millele järgnes aeglane (2 °C/min) temperatuuri langetamine toatemperatuurini.



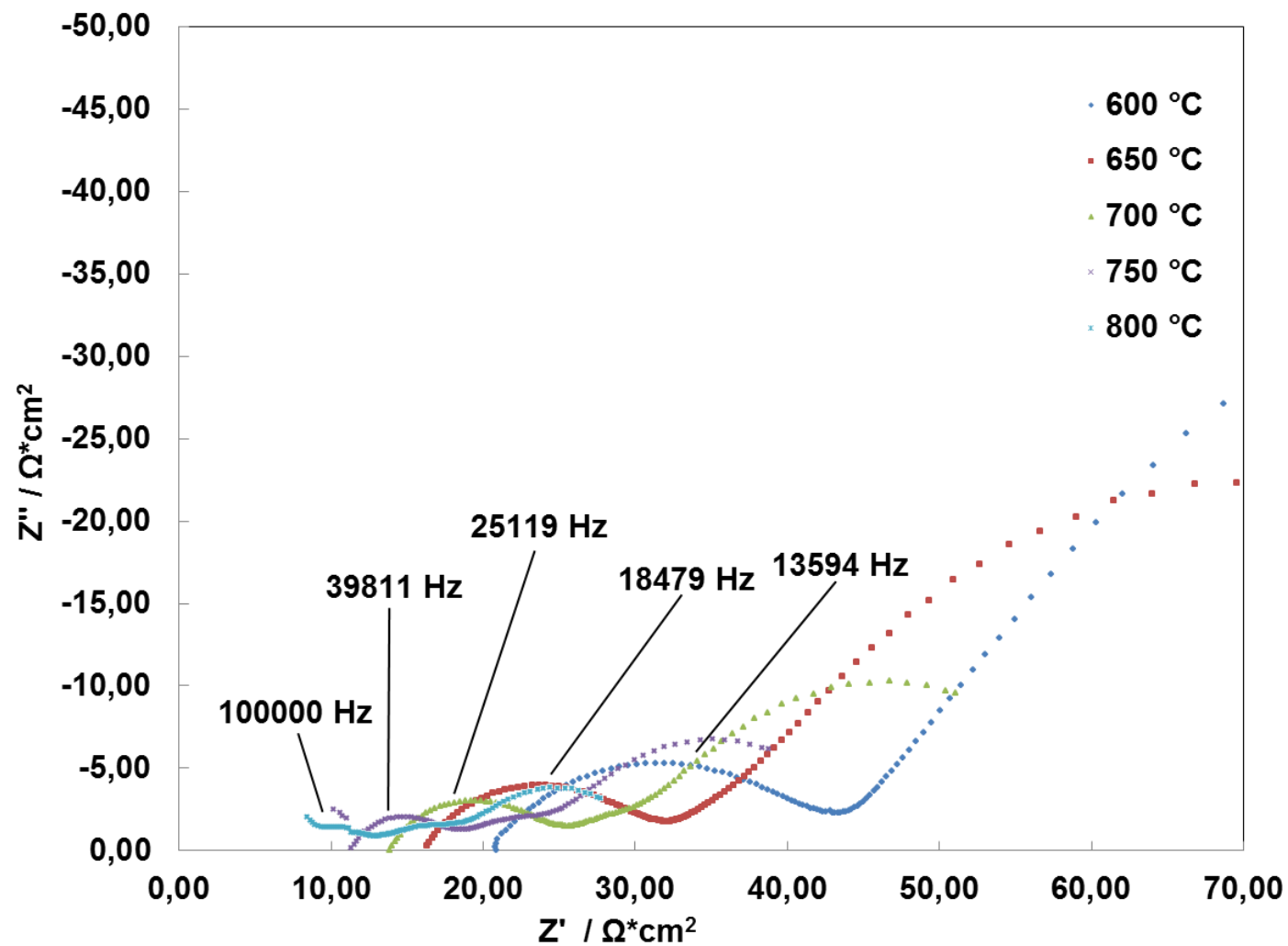


Lisa 12.B Paagutusprogramm 4-ga valmistatud membraani 5000x suurendusega SEM-i pilt. Paagutusprogramm 4 oli: 400 °C-ni tõusti 3°C/min (selleks et solvent välja aurustuks), millele järgnes 1500 °C-ni tõusmine 10 °C/min, kus hoiti temperatuuri 3h, millele järgnes aeglane (2 °C/min) temperatuuri langetamine toatemperatuurini.

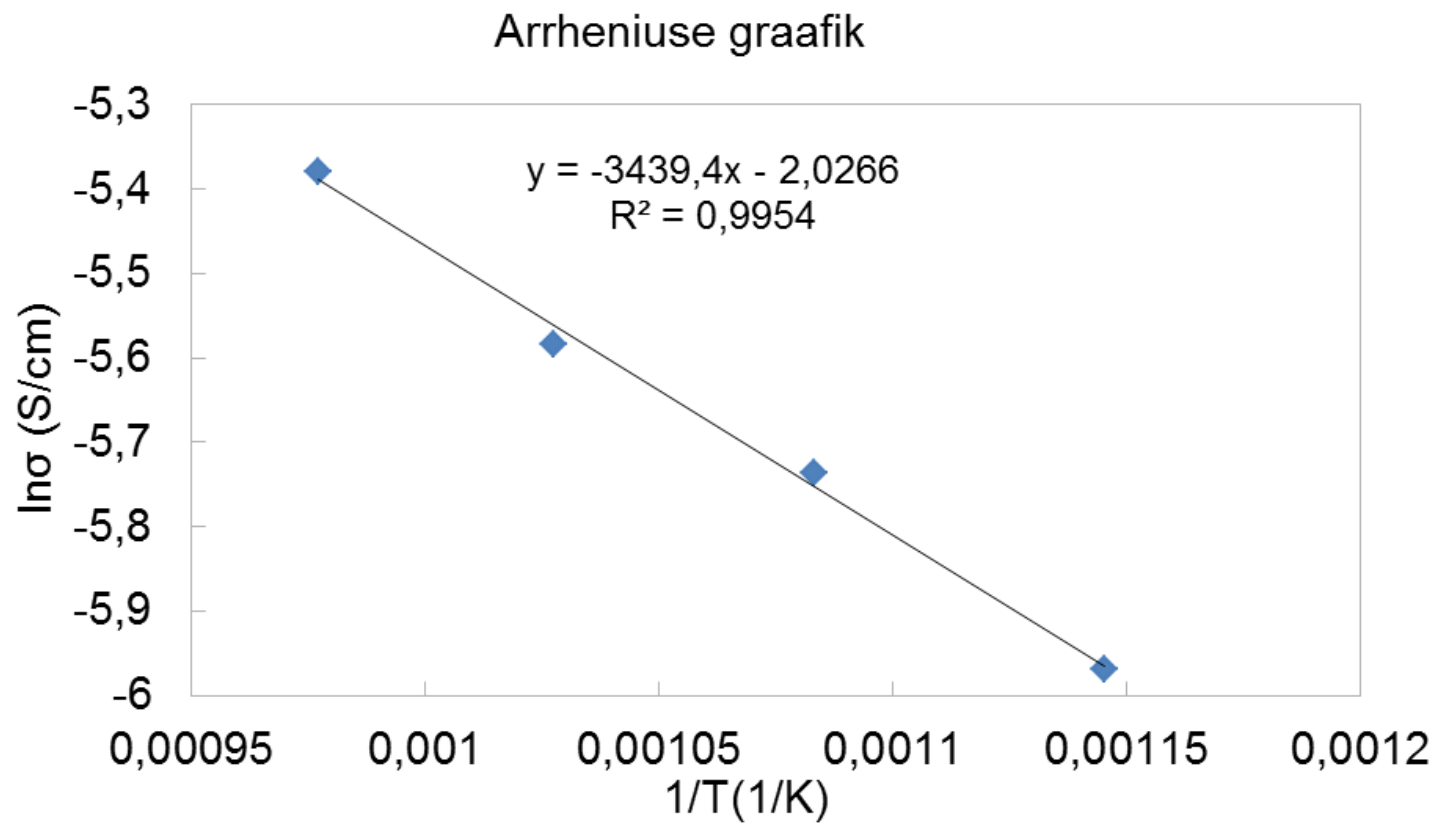




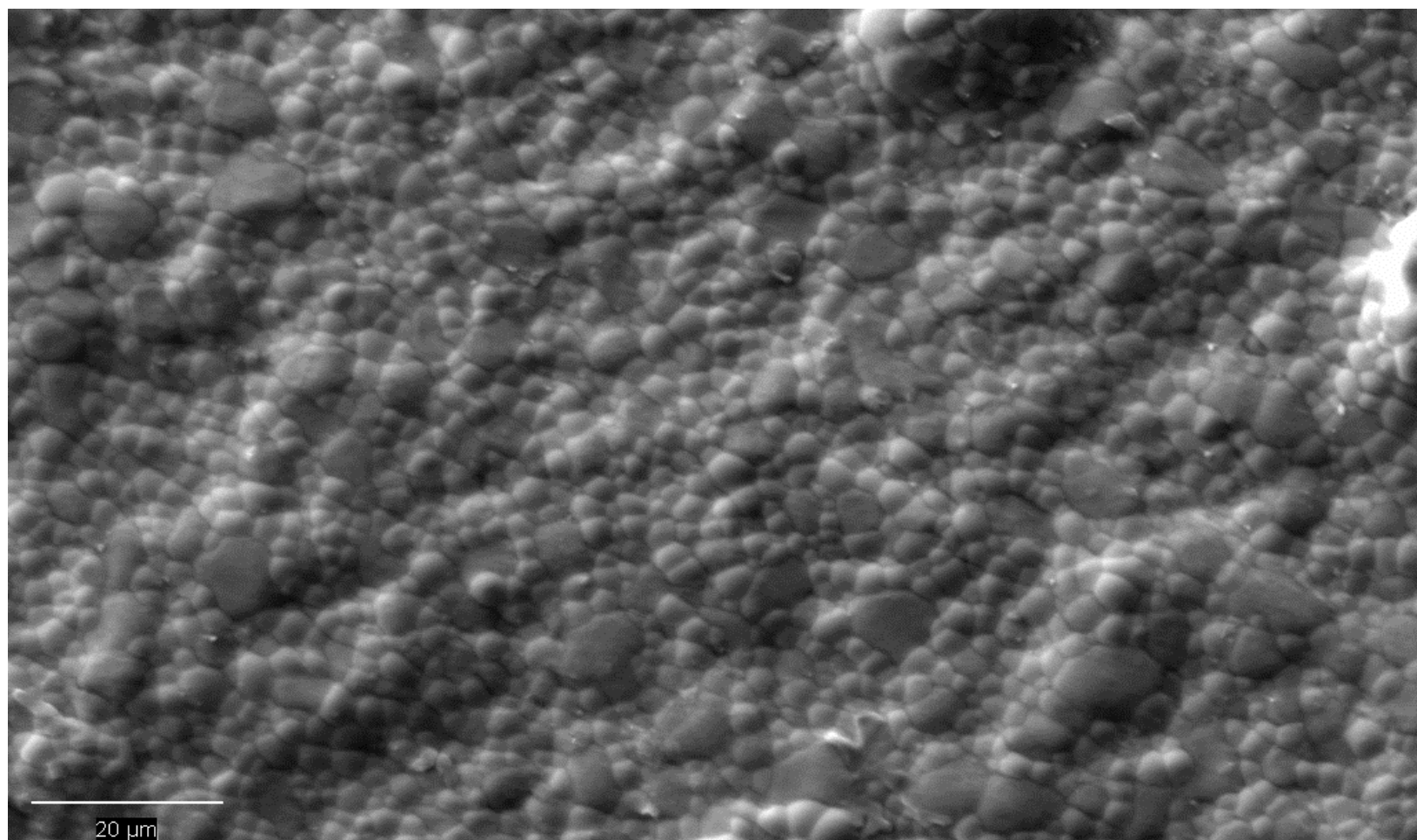
Lisa 12.C Paagutusprogramm 4-ga valmistatud membraani 10 000x suurendusega SEM-i pilt. Paagutusprogramm 4 oli: 400 °C-ni tõusti 3°C/min (selleks et solvent välja aurustuks), millele järgnes 1500 °C-ni tõusmine 10 °C/min, kus hoiti temperatuuri 3h, millele järgnes aeglane (2 °C/min) temperatuuri langetamine toatemperatuurini.



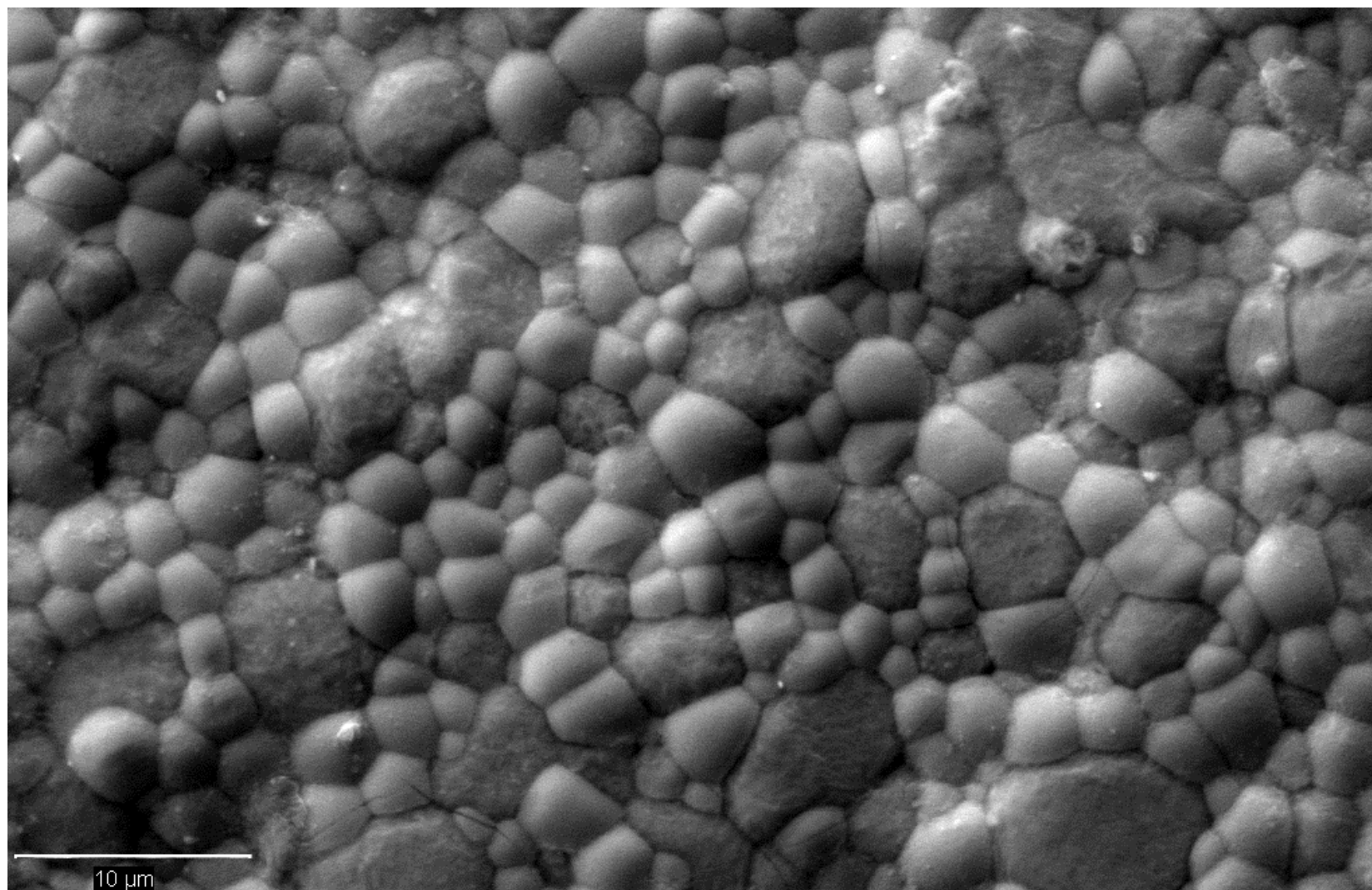
Lisa 13. Paagutusprogramm 4-ga valmistatud membraani 10 000x Nyquisti graafik. Paagutusprogramm 4 oli: 400 °C-ni tõusti 3°C/min (selleks et solvent välja aurustuks), millele järgnes 1500 °C-ni tõusmine 10 °C/min, kus hoiti temperatuuri 3h, millele järgnes aeglane (2 °C/min) temperatuuri langetamine toatemperatuurini.



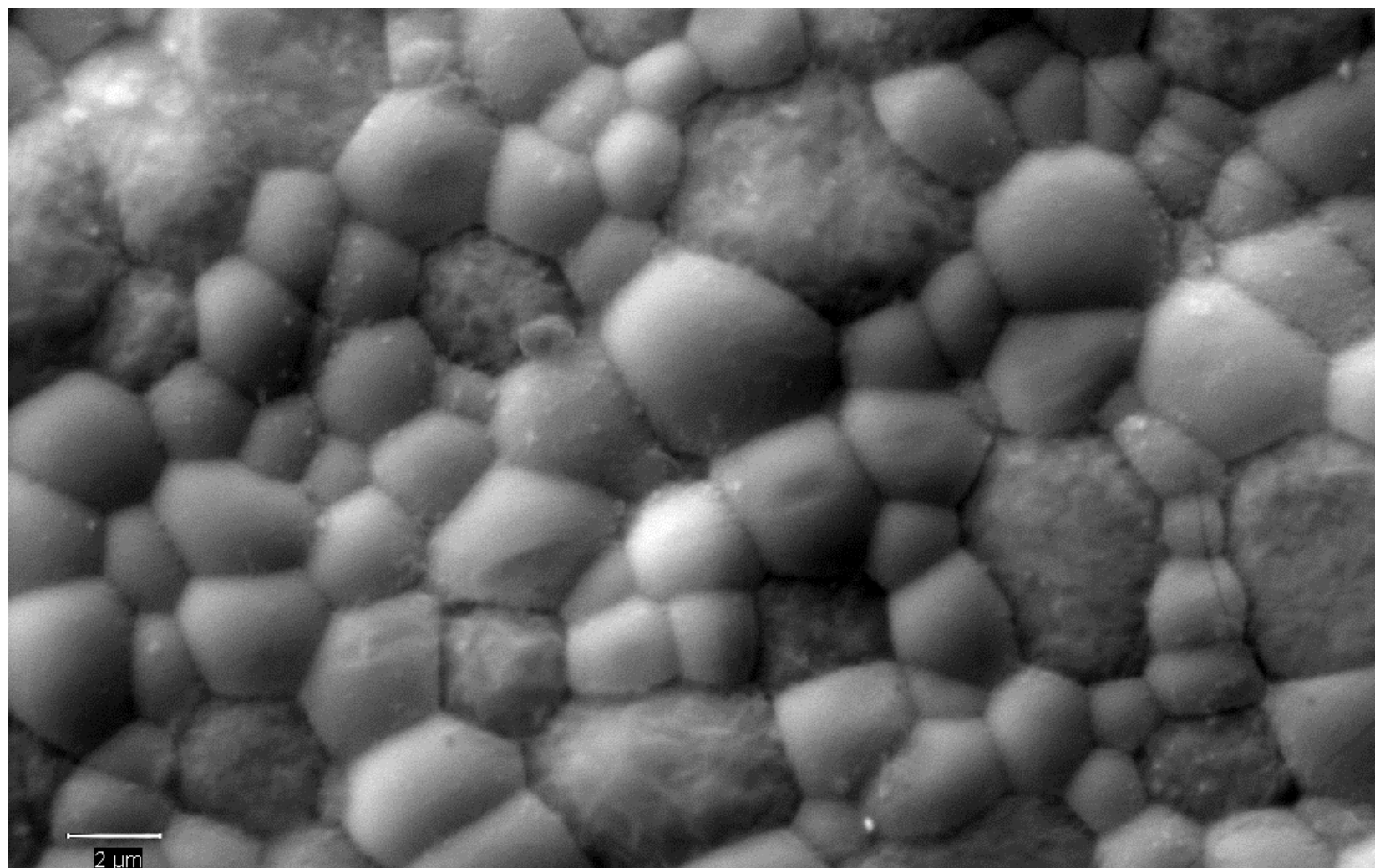
Lisa 14. Paagutusprogramm 4-ga valmistatud membraani Arrheniuse graafik. Paagutusprogramm 4 oli: 400 °C-ni tõusti 3°C/min (selleks et solvent välja aurustuks), millele järgnes 1500 °C-ni tõusmine 10 °C/min, kus hoiti temperatuuri 3h, millele järgnes aeglane (2 °C/min) temperatuuri langetamine toatemperatuurini.



Lisa 15.A Paagutusprogramm 5-ga valmistatud membraani 2000x suurendusega SEM-i pilt. Paagutusprogramm 5 oli: 400 °C-ni tõusti 3°C/min (selleks et solvent välja aurustuks), millele järgnes 1500 °C-ni tõusmine 7 °C/min, kus hoiti temperatuuri 30h, millele järgnes aeglane (2 °C/min) temperatuuri langetamine toatemperatuurini.

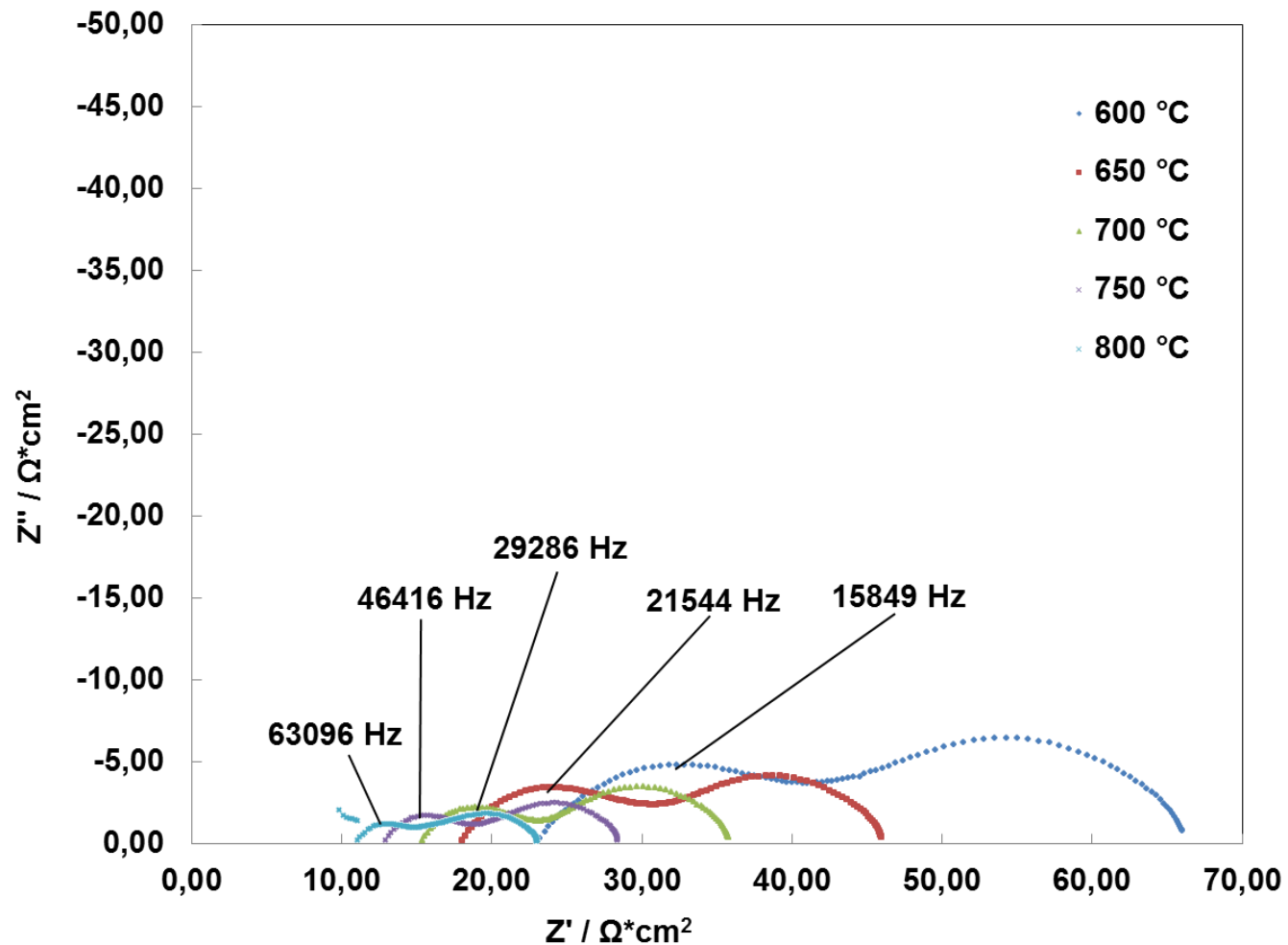


Lisa 15.B Paagutusprogramm 5-ga valmistatud membraani 5000x suurendusega SEM-i pilt. Paagutusprogramm 5 oli: 400 °C-ni tõusti 3°C/min (selleks et solvent välja aurustuks), millele järgnes 1500 °C-ni tõusmine 7 °C/min, kus hoiti temperatuuri 30h, millele järgnes aeglane (2 °C/min) temperatuuri langetamine toatemperatuurini.



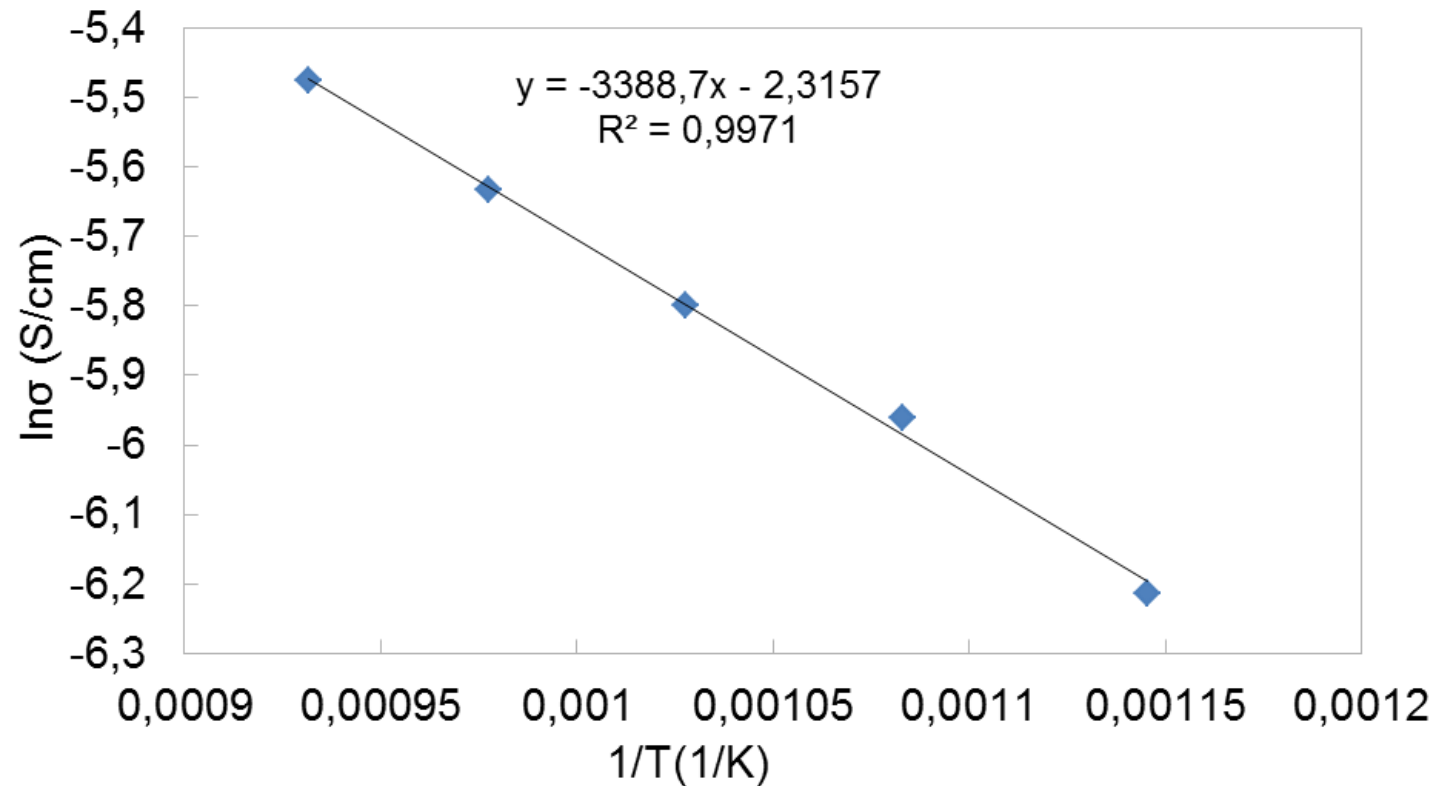
Lisa 15. C Paagutusprogramm 5-ga valmistatud membraani 10 000x suurendusega SEM-i pilt. Paagutusprogramm 5 oli: 400 °C-ni tõusti 3°C/min (selleks et solvent välja aurustuks), millele järgnes 1500 °C-ni tõusmine 7 °C/min, kus hoiti temperatuuri 30h, millele järgnes aeglane (2 °C/min) temperatuuri langetamine toatemperatuurini.





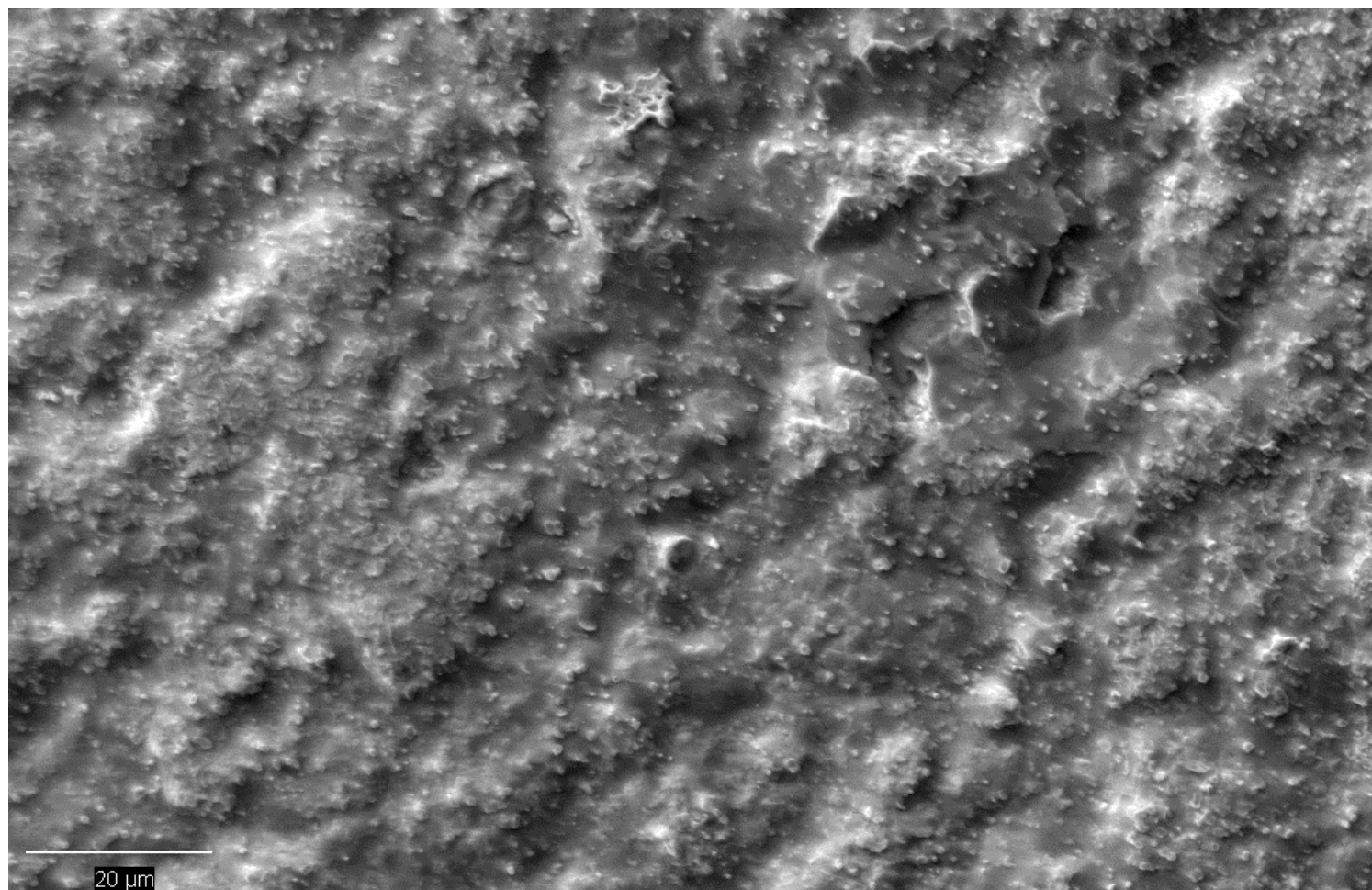
Lisa 16. Paagutusprogramm 5-ga valmistatud membraani Nyquisti. Paagutusprogramm 5 oli: 400 °C-ni tõusti 3°C/min (selleks et solvent välja aurustuks), millele järgnes 1500 °C-ni tõusmine 7 °C/min, kus hoiti temperatuuri 30h, millele järgnes aeglane (2 °C/min) temperatuuri langetamine toatemperatuurini.

## Arrheniuse graafik

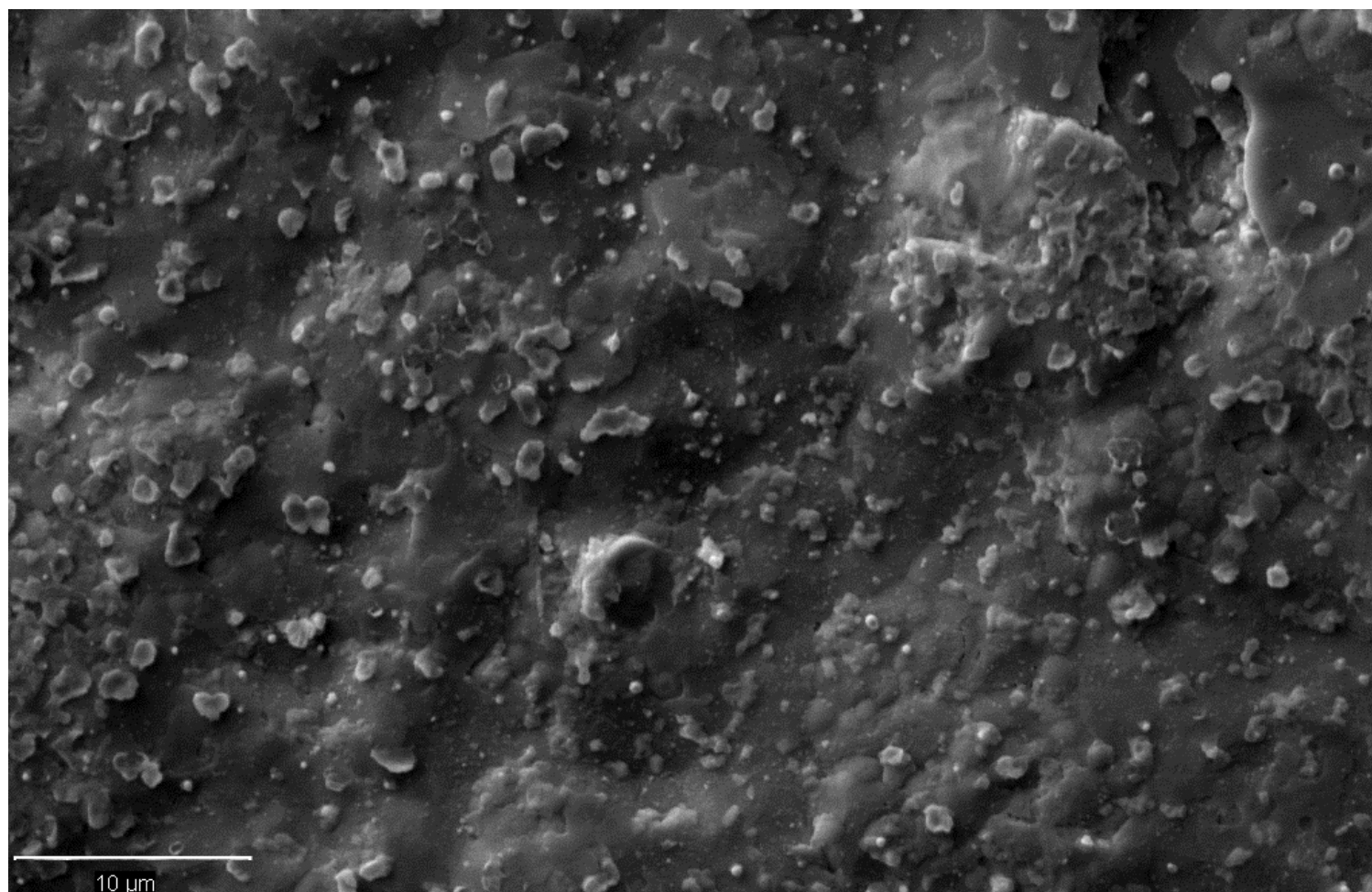


Lisa 17. Paagutusprogramm 5-ga valmistatud membraani Arrheniuse. Paagutusprogramm 5 oli: 400 °C-ni tõusti 3°C/min (selleks et solvent välja aurustuks), millele järgnes 1500 °C-ni tõusmine 7 °C/min, kus hoiti temperatuuri 30h, millele järgnes aeglane (2 °C/min) temperatuuri langetamine toatemperatuurini.

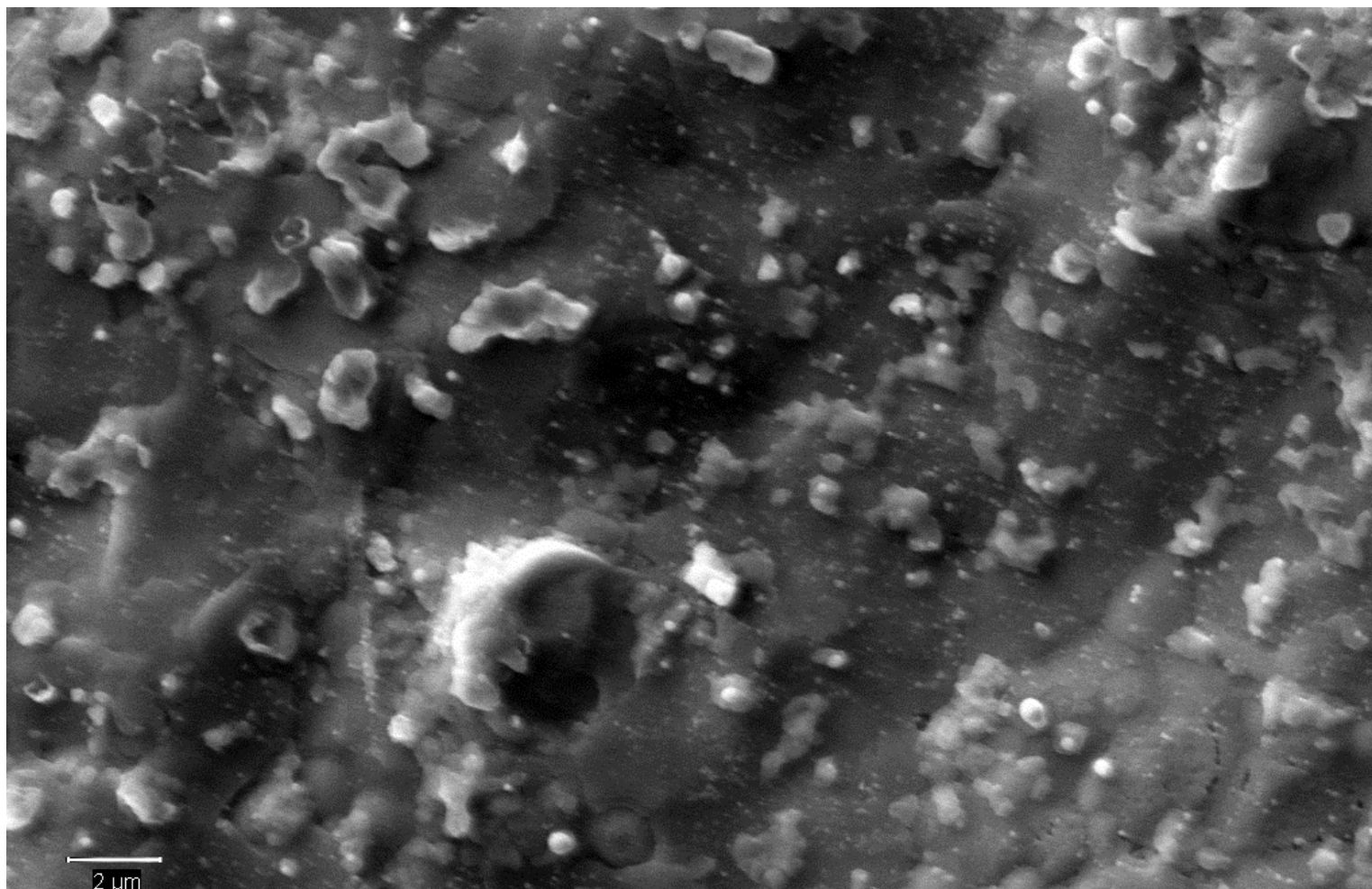




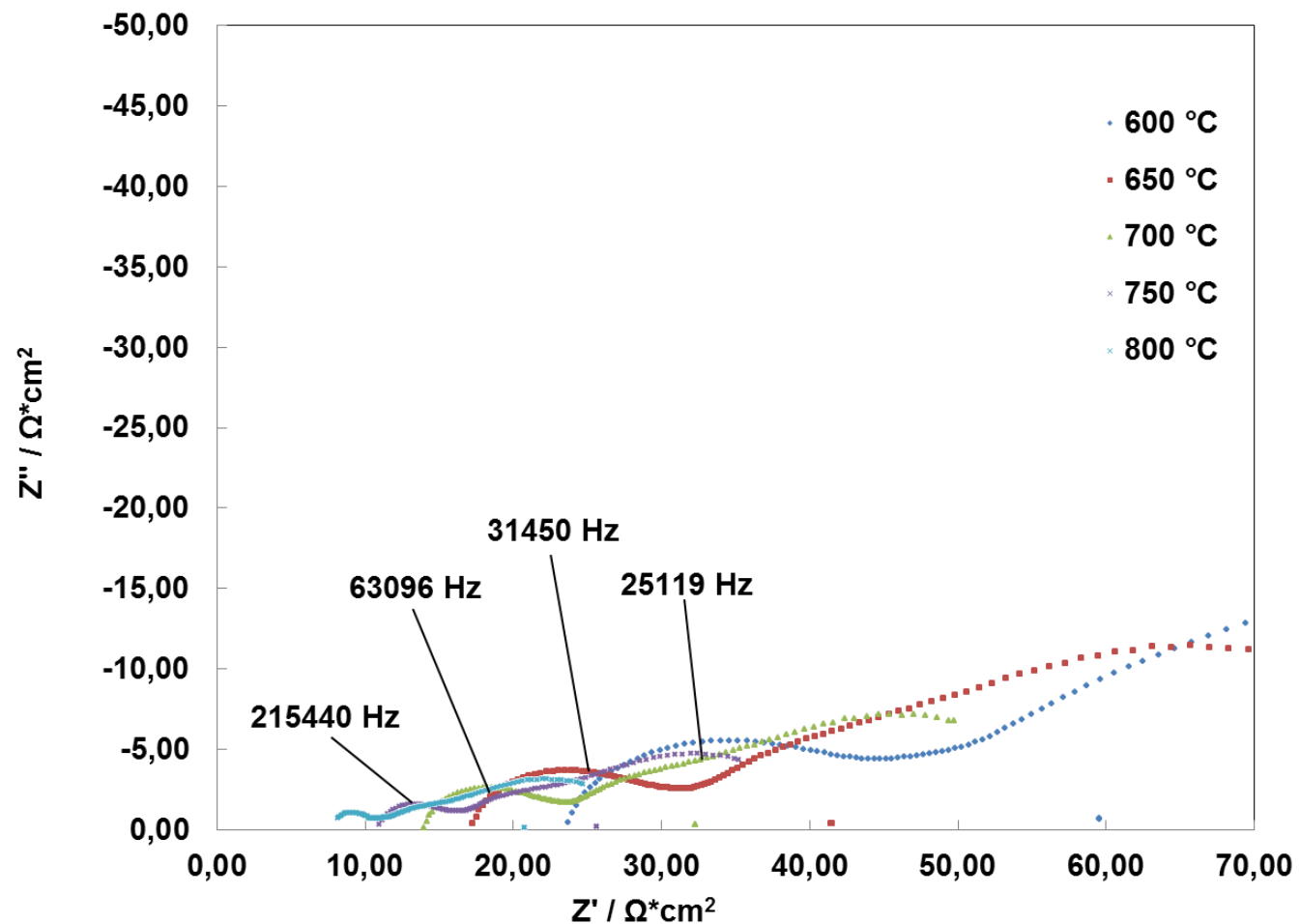
Lisa 18.A Paagutusprogramm 6-ga valmistatud membraani 2000x suurendusega SEM-i pilt. Paagutusprogramm 6 oli: 400 °C-ni tõusti 3°C/min (selleks et solvent välja aurustuks), millele järgnes 1400 °C-ni tõusmine 7 °C/min, kus hoiti temperatuuri 3h, millele järgnes aeglane (2 °C/min) temperatuuri langetamine toatemperatuurini.



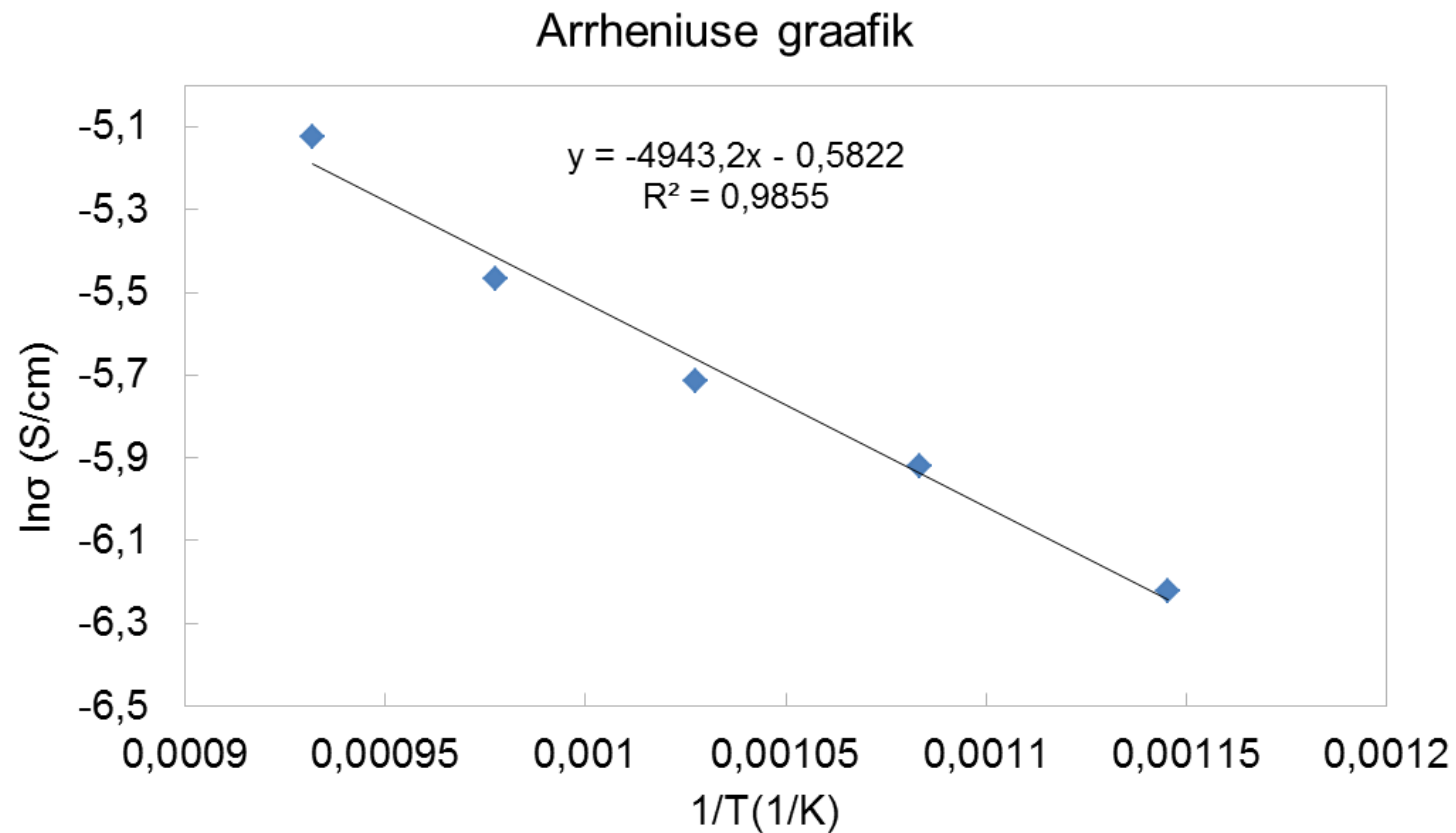
Lisa18.B: Paagutusprogramm 6-ga valmistatud membraani 5000x suurendusega SEM-i pilt. Paagutusprogramm 6 oli: 400 °C-ni tõusti 3°C/min (selleks et solvent välja aurustuks), millele järgnes 1400 °C-ni tõusmine 7 °C/min, kus hoiti temperatuuri 3h, millele järgnes aeglane (2 °C/min) temperatuuri langetamine toatemperatuurini.



Lisa 18.C: Paagutusprogramm 6-ga valmistatud membraani 10 000x suurendusega SEM-i pilt. Paagutusprogramm 6 oli: 400 °C-ni tõusti 3°C/min (selleks et solvent välja aurustuks), millele järgnes 1400 °C-ni tõusmine 7 °C/min, kus hoiti temperatuuri 3h, millele järgnes aeglane (2 °C/min) temperatuuri langetamine toatemperatuurini.



Lisa 19. Paagutusprogramm kuuega valmistatud membraani Nyquisti graafik. Paagutusprogramm 6 oli: 400 °C-ni tõusti 3°C/min (selleks et solvent välja aurustuks), millele järgnes 1400 °C-ni tõusmine 7 °C/min, kus hoiti temperatuuri 3h, millele järgnes aeglane (2 °C/min) temperatuuri langetamine toatemperatuurini.



Lisa 20. Paagutusprogramm 6-ga valmistatud membraani Arrheniuse graafik. Paagutusprogramm 6 oli: 400 °C-ni tõusti 3°C/min (selleks et solvent välja aurustuks), millele järgnes 1400 °C-ni tõusmine 7 °C/min, kus hoiti temperatuuri 3h, millele järgnes aeglane (2 °C/min) temperatuuri langetamine toatemperatuurini.

	paagutusprogramm 3		paagutusprogramm 4		paagutusprogramm 5		paagutusprogramm 6	
temp	$\log(\sigma/(\Omega \cdot \text{cm}))$	$\sigma \text{ (S/cm)}$	$\log(\sigma/(\Omega \cdot \text{cm}))$	$\sigma \text{ (S/cm)}$	$\log(\sigma/(\Omega \cdot \text{cm}))$	$\sigma \text{ (S/cm)}$	$\log(\sigma/(\Omega \cdot \text{cm}))$	$\sigma \text{ (S/cm)}$
600	-2,698291144	0,002003129	-2,59238669	0,002556309	-2,486358525	0,003263183	-2,702398784	0,001984272
650	-2,588883951	0,00257701	-2,491142708	0,003227433	-2,407199267	0,003915622	-2,57034303	0,00268941
700	-2,518792794	0,003028358	-2,424699648	0,003760974	-2,33270226	0,004648338	-2,48103862	0,003303402
750	-2,446167933	0,00357958	-2,33586951	0,004614562	-2,122363157	0,007544611	-2,373904992	0,004227611
800	-2,378285769	0,004185181	-2,325040257	0,004731074	-2,049103823	0,00893092	-2,225454247	0,005950394

Lisa 21. Eritemperatuuridel eripaagutusprogrammidega membraanide juhtivuse võrdlus.